

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À MONTRÉAL

SYNTHÈSE ET ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS THERMIQUES, STRUCTURALES,
ÉLECTRIQUES ET ÉLECTROCHIMIQUES DES MATÉRIAUX D'ÉLECTRODE
POSITIVE LiMPO_4 (M=Fe, Mn) POUR LES ACCUMULATEURS AU LITHIUM

THÈSE

PRÉSENTÉE

COMME EXIGENCE PARTIELLE

DU DOCTORAT EN CHIMIE

PAR

SANA DHAYBI

MARS 2017

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À MONTRÉAL
Service des bibliothèques

Avertissement

La diffusion de cette thèse se fait dans le respect des droits de son auteur, qui a signé le formulaire *Autorisation de reproduire et de diffuser un travail de recherche de cycles supérieurs* (SDU-522 – Rév.07-2011). Cette autorisation stipule que «conformément à l'article 11 du Règlement no 8 des études de cycles supérieurs, [l'auteur] concède à l'Université du Québec à Montréal une licence non exclusive d'utilisation et de publication de la totalité ou d'une partie importante de [son] travail de recherche pour des fins pédagogiques et non commerciales. Plus précisément, [l'auteur] autorise l'Université du Québec à Montréal à reproduire, diffuser, prêter, distribuer ou vendre des copies de [son] travail de recherche à des fins non commerciales sur quelque support que ce soit, y compris l'Internet. Cette licence et cette autorisation n'entraînent pas une renonciation de [la] part [de l'auteur] à [ses] droits moraux ni à [ses] droits de propriété intellectuelle. Sauf entente contraire, [l'auteur] conserve la liberté de diffuser et de commercialiser ou non ce travail dont [il] possède un exemplaire.»

*Lis, au nom de ton Seigneur qui a créé
Qui a créé l'homme d'une adhérence
Lis! Ton Seigneur est le Très Noble
Qui a enseigné par la plume [le calame]
A enseigné à l'homme ce qu'il ne savait pas.*

Citation du Coran

REMERCIEMENTS

Et voilà finalement ! L'heure des remerciements a sonné, cela veut dire que la fin est proche, youpi c'est une très bonne nouvelle ; à cette occasion, il me manque toujours des mots pour exprimer tous mes sentiments.

En tout premier temps, je remercie mon Dieu, pour tout ce qu'il a effectué dans ma vie et pour ce qu'il continue de faire. En lui, j'ai mis toute ma confiance depuis mon enfance jusqu'à aujourd'hui et il ne m'a jamais déçu. Je remercie mon Dieu qui m'a éclairé et illuminé tous les chemins pour que je puisse réaliser ce travail de recherche. Merci mon Dieu, merci pour la force, la capacité et la confiance en moi que vous m'avez données pour vaincre toutes les difficultés que j'ai eues durant 4 ans de recherche avec 5 enfants (Nasreddine, Lyne, Mohamad, Youssof et Nour). Merci de m'avoir offert la voix avec laquelle je peux exprimer ma gratitude et mes chaleureux remerciements aux gens que j'ai rencontrés pendant mes études et que j'ai vraiment aimés. Merci de m'avoir fait rencontrer un charmant homme, extrêmement généreux, mon professeur Benoît Marsan de l'Université du Québec à Montréal à qui j'exprime toute ma gratitude et mon grand respect, de m'avoir honorée en étant mon directeur de recherche et de m'avoir permis de travailler dans son laboratoire dans la plus totale liberté sous sa direction. Je le remercie vivement pour la confiance qu'il m'a accordée en acceptant d'encadrer ce travail doctoral, pour ses multiples conseils, pour l'aide compétente qu'il m'a apportée avec beaucoup de patience, pour sa gentillesse, sa bonne humeur et sa disponibilité.

J'adresse également mes remerciements à Dr. Amer Hammami, qui a passé quelques années dans notre laboratoire en tant qu'agent de recherche, et qui constitue une source inépuisable d'idées et d'inspirations, sans qui, la première partie de ce travail n'aurait pas vu le jour. Je lui suis très reconnaissante pour ses conseils toujours très pertinents.

Je poursuivrai en exprimant mes remerciements les plus respectueux à l'ensemble des membres de jury (Messieurs Mickaël Dollé, Ricardo Izquierdo et Jérôme Claverie) qui ont accepté d'être les examinateurs et les rapporteurs pour évaluer cette thèse et pour toutes leurs remarques constructives apportées.

Je tiens à remercier vivement le professeur Steen B. Schougaard qui m'a très gentiment accueilli au sein de son laboratoire pour l'utilisation de son équipement relié aux piles bouton. Mes remerciements s'adressent également à son équipe David Lepage, Fatima Sobh, Ngoc Duc Trinh, Mathieu Saulnier et Simon Gervais.

Je voudrais remercier très sincèrement Messieurs Gwenaël Chamoulaud de NanoQAM (TGA/DSC), Michel Préda (DRX), Raynald Lapointe et Raymond Mineau (MEB/EDAX), Pierre Cayer et Chen Sophie Xiu Phuong (S.A.A.), Jean-Philippe Masse (MET), Samir Elouatik (Raman) et Nadezhina Elena (analyse élémentaire). Je remercie du fond du cœur l'ensemble de l'équipe de recherche du professeur Mohamed Siaj qui ont contribué au bon déroulement de cette thèse en faisant le recuit des échantillons synthétisés.

J'exprime toute ma sympathie aux collègues de bureau passés et présents, surtout Claude, Kassoum, Vincent, Mary et Caroline, qui m'ont permis d'effectuer cette thèse dans une ambiance chaleureuse et amicale. Je n'oublie pas non plus Hayat

Cherfouh avec qui je garderai de très nombreux souvenirs et j'ai été enchantée de découvrir la plupart des repas algériens. Je lui adresse toute ma reconnaissance pour son amitié.

Merci aux stagiaires de ce laboratoire avec qui j'ai passé des moments agréables lors de leur passage (Vincent, Olivier, Michael et Ammar).

Je suis très reconnaissante envers le personnel technique du département chimie et les secrétaires. Un remerciement spécial va à Mme Sonia Lachance, agente de la gestion des études des cycles supérieurs, qui par son efficacité et sa sympathie, a facilité mes démarches. Elle a toujours fait preuve d'une grande patience à mon égard pour l'élaboration de missions dans ces méandres administratifs.

J'exprime toute ma gratitude à mes proches : Walid et sa femme Layal, Hicham et sa femme Amina qui ont gardé mes enfants dans les moments où j'en avais besoin et qui m'ont vraiment épaulée durant toute cette période. Trouver quelqu'un de ce genre de personne aujourd'hui n'est pas facile « Mieux vaut un voisin proche qu'un frère éloigné ».

J'ai eu beaucoup de chance de connaître Soumia Elkhakani, une étudiante au doctorat à l'UdeM, et d'être mon amie sincère. Sa présence, son soutien et son écoute m'ont permis de remonter la pente.

Le plus fort de mes remerciements est adressé à mon grand frère, le professeur Ahmad ElDouhaibi qui m'a aidée à rédiger les trois articles en anglais.

Je n'en serais jamais arrivée à ce niveau si je n'avais pas eu des chers parents en or comme Samih et Najat Dhaybi qui tiennent une place immense dans mon cœur, qui m'ont permis de devenir ce que je suis grâce à leur bonne éducation. Je leur adresse mes plus sincères remerciements pour m'avoir toujours encouragée dans la poursuite de mes études ainsi que pour leur aide, leur compréhension et leur soutien.

Je remercie également tous les membres de ma famille et en particulier mes frères (Mohamad, Mostafa, Khuder) et mes sœurs (Fatein, Safaa, Wafaa, Fatima) pour leur amour inconditionnel, leur soutien irremplaçable et leurs encouragements tout au long de mes études.

On dit souvent que derrière tout grand homme se cache une femme, et moi je dirais que derrière chaque grande femme se cache un « grand » homme plein d'amour, de tendresse et de courage...! Pour finir mes remerciements, je voudrais remercier mon mari Ahmad El Dahabi, pour son soutien et pour sa patience durant cette thèse, pour avoir été mon homme au foyer pendant la période de rédaction :) Merci d'être à côté de moi tous les jours et de m'avoir tenu la main jusqu'aux dernières minutes de mes études.

Finalement, mes remerciements et ma reconnaissance sincère s'adressent au Canada pour m'avoir accueillie et permis de continuer mes études supérieures à l'Université du Québec à Montréal (UQAM) classée parmi les grandes universités de recherche au Canada.

TABLE DES MATIÈRES

LISTE DES FIGURES.....	x
LISTE DES TABLEAUX.....	xiii
RÉSUMÉ.....	xv
CHAPITRE I	
INTRODUCTION.....	1
1.1 Généralités.....	1
1.2 Bref historique de la pile électrochimique	3
1.3 Principe général d'un accumulateur électrochimique	4
1.4 Grandeurs fondamentales d'un accumulateur électrochimique	6
1.5 Les différents types d'accumulateurs.....	9
1.5.1 Les accumulateurs plomb-acide	9
1.5.2 Les accumulateurs nickel-cadmium	11
1.5.3 Les accumulateurs nickel-hydrure métallique.....	12
1.6 Les accumulateurs au lithium.....	16
1.6.1 Intérêt du lithium	16
1.6.2 Les accumulateurs lithium-métal	17
1.6.3 Les accumulateurs lithium-ion	21
1.7 Quelques éléments constituant l'accumulateur lithium-ion.....	23
1.7.1 L'électrode composite négative	23
1.7.2 L'électrolyte	29
1.7.3 Les solvants organiques	29
1.7.4 Les sels de lithium.....	32
1.7.5 Le séparateur	32
1.8 L'électrode positive.....	33
1.8.1 Les matériaux de structure lamellaire	34

1.8.2 Les matériaux de structure spinelle.....	35
1.8.3 Les matériaux de structure olivine: LiMXO_4	36
1.9 Phosphate de fer lithié: LiFePO_4	37
1.9.1 Structure de LiFePO_4	37
1.9.2 Mécanisme d'insertion et de désinsertion des cations Li^+	39
1.9.3 Limitations	41
1.10 Augmentation des conductivités électrique et ionique de LiFePO_4	43
1.10.1 Dopage avec des cations supervalents.....	43
1.10.2 Le coating	44
1.11 Les méthodes de synthèse de LiFePO_4	48
1.11.1 Synthèse par voie solide ^{91,93}	48
1.11.2 Synthèse par voie hydrothermale ou solvothermale ^{171,173}	49
1.11.3 Synthèse par co-précipitation ¹⁶⁴⁻¹⁶⁵	51
1.11.4 Synthèse par chauffage par micro-ondes.....	52
1.11.5 Synthèse par la méthode sol-gel	53
1.12 Phosphate de manganèse lithié: LiMnPO_4	54
1.13 Les phosphates $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ ($0 \leq x < 1$)	55
1.14 Objectifs du projet de doctorat	59
CHAPITRE II	
SYNTHÈSE ET TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES	62
2.1 Introduction.....	62
2.2 Matières premières pour les synthèses	63
*50% d'excès pour MnCl_2 en raison d'une réactivité plus faible.....	64
2.3 Synthèse par voie colloïdale de $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ ($x=0$): LiFePO_4/C	64
2.4 Synthèse des matériaux d'électrode positive $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ ($x=0,3, 0,5$ et $0,7$) : $\text{LiFe}_{0,7}\text{Mn}_{0,3}\text{PO}_4/\text{C}$, $\text{LiFe}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{PO}_4/\text{C}$ et $\text{LiFe}_{0,3}\text{Mn}_{0,7}\text{PO}_4/\text{C}$	66
2.5 Caractérisations thermiques	69
2.5.1 Analyse thermogravimétrique (ATG)	69
2.5.2 Calorimétrie différentielle à balayage (DSC).....	70
2.6 Caractérisations cristallines.....	71

2.6.1	Diffraction des rayons X (DRX)	71
2.6.2	Spectroscopie Raman	74
2.7	Caractérisations morphologiques	75
2.7.1	Microscopie électronique à balayage	75
2.7.2	Microscopie électronique à transmission (MET)	79
2.8	Caractérisations chimiques.....	80
2.8.1	Spectroscopie par dispersion d'énergie X.....	80
2.8.2	Spectroscopie d'absorption atomique à la flamme (S.A.A.).....	81
2.9	Caractérisation électronique de $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$	83
2.10	Caractérisations électrochimiques	85
2.10.1	Assemblage d'une pile au lithium	85
2.10.2	Caractérisation galvanostatique	87
2.10.3	Voltampérométrie cyclique	89
CHAPITRE III		
ARTICLE I		
SUBMITTED TO ELECTROCHIMICA ACTA, JULY 4, 2016.....		94
CHAPITRE IV		
ARTICLE II		136
SUBMITTED TO JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS, JULY 14, 2016		136
CHAPITRE V		
ARTICLE III		181
SUBMITTED TO JOURNAL OF ELECTROCHIMICA ACTA, JULY 20, 2016		181
CHAPITRE VI		
DISCUSSION ET COMPARAISON		217
6.1	Caractérisations thermiques	217
6.1.1	L'analyse thermogravimétrique (ATG)	217
6.1.2	Analyse par calorimétrie différentielle à balayage (DSC)	220
6.2	Caractérisations cristallines.....	223
6.2.1	Analyse par diffraction des rayons X (DRX).....	223
6.2.2	Analyse par spectroscopie Raman.....	232

6.3	Caractérisations morphologiques	234
6.3.2	Microscopie électronique à transmission (MET)	237
6.4	Caractérisation électronique de $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$	242
6.5	Caractérisation électrochimique.....	244
6.5.2	Résultats galvanostatiques.....	250
CONCLUSION ET TRAVAUX FUTURS		256
7.1	Conclusion générale	256
7.2	Travaux futurs	263
BIBLIOGRAPHIE		264

LISTE DES FIGURES

Figure	Page
Figure 1.1 Illustration de la pile de Volta (a) et de la pile Leclanché (b) ⁶	4
Figure 1.2 Représentation schématique d'un accumulateur électrochimique en fonctionnement lors de la décharge (a) et de la charge (b) ⁸	5
Figure 1.3 Schéma représentant la première pile plomb-acide rechargeable conçue par Gaston Planté (a) ⁶ et une pile plus moderne (b) ¹³ . Les deux accumulateurs sont constituées de plusieurs piles montées en série.....	10
Figure 1.4 Une image de microscope électronique à balayage montrant la croissance dendritique à la surface du lithium suite à plusieurs cycles de charge et de décharge. ²⁷	19
Figure 1.5 Représentation schématique d'un accumulateur lithium-métal polymère lors d'une décharge. ³¹	20
Figure 1.6 Représentation schématique d'un accumulateur Li-ion en cas de décharge, composé d'une électrode négative de graphite lithié et d'une électrode positive d'oxyde métallique, plutôt lire $\text{Li}_{(1-x)}\text{MO}_2$ ³⁶	22
Figure 1.7 représentation schématique des sites d'occupation du lithium dans le composé LiC_6 . ⁴¹	24
Figure 1.8 Morphologie d'un séparateur Celgard en polypropylène. Grossissement: x20000. ⁷⁷	33
Figure 1.9 Diffusion des ions lithium dans la structure de LiFePO_4 de façon courbée (les flèches rouges). ¹⁰⁶	38
Figure 1.10 Diffusion des ions lithium dans la structure de LiFePO_4 (bleu: lithium; marron: octaèdre FeO_6 et vert: tétraèdre PO_4). ¹⁰⁸	39
Figure 1.11 Molécule de N-méthylimidazole (NMI), $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2$	60
Figure 2.1 Ces illustrations montrent les principales étapes durant la préparation du matériau $\text{LiFe}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{PO}_4/\text{C}$: (a) précipité jaune pâle obtenu suite à la filtration (composé amorphe), (b) précipité jaune après séchage dans un dessiccateur, (c) matériau obtenu après un recuit à 650 °C pendant 3 h.....	68

- Figure 2.2 Représentation du phénomène de diffraction des rayons X par une famille de plans réticulaires (P1, P2 et P3) d'indices de Miller (hkl) et de distance inter-réticulaire d_{hkl} .²⁰³ 73
- Figure 2.3 Schéma d'un microscope électronique à balayage indiquant ses différents composants²⁰⁴ 76
- Figure 2.4 Schéma des interactions entre un faisceau électronique incident et la matière qui aboutit à la production d'émissions électroniques et électromagnétiques variées²⁰⁴ 78
- Figure 2.5 Schéma du montage en contact avec un disque plat d'un échantillon à analyser, utilisé pour les mesures de conductivité électronique. 85
- Figure 2.6 (a) Machine à épandage automatique utilisée pour déposer la suspension fluide contenant un matériau de cathode sélectionné sur un feuillard d'aluminium, et (b) le film obtenu. 86
- Figure 2.7 Voltampérométrie cyclique : un signal triangulaire correspondant à un cycle indique la variation du potentiel en fonction du temps²⁰⁷ 90
- Figure 2.8 Voltampérogramme cyclique d'un couple redox réversible typique. La courbe montre la variation du courant I en fonction du potentiel appliqué E ²⁰⁷ 91
- Figure 2.9 Voltampérogrammes cycliques pour un système réversible et un système quasi-réversible²⁰⁸ 92
- Figure 6.1 Thermogrammes ATG (noire) et DTG (courbe bleue) de particules de $\text{LiFe}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{PO}_4$ amorphes, effectués sous azote dans une gamme de température allant de 30 à 800 °C avec une rampe de température de 5 °C min^{-1} 218
- Figure 6.2 Courbes DSC pour des particules de $\text{LiFe}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{PO}_4$ amorphe chauffées sous vide entre 0 °C et 450 °C, avec une rampe de température de 10 °C min^{-1} sous azote. 221
- Figure 6.3 Spectres DRX (radiations $\text{Co-K}\alpha_1$: $\lambda=1,789 \text{ \AA}$) des poudres de $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ ($x = 0, 0,3, 0,5$ et $0,7$) recuites sous vide à 550 °C pendant 1 h. 224
- (* Li_3PO_4 , * $\text{Fe}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$, * $\text{Fe}(\text{PO}_3)_3$, * $\text{Mn}_3\text{P}_2\text{O}_{18}$, * $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$) 224

- Figure 6.4 Diffractogramme des particules de LiFePO_4 recuites sous vide à $600\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 1 h (radiation $\text{Co-K}\alpha_1$; $\lambda=1.7890\text{ \AA}$). Identification des phases LiFePO_4 à l'aide de la fiche de référence JCPDS # 01-081-1173 tirée de la littérature. La Figure 3 de chacun des articles donne les plans de diffraction associés aux pics observés.226
- Figure 6.5 Superposition de diffractogrammes des poudres de $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ ($x = 0, 0,3, 0,5$ et $0,7$) recuites à $600\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 1 h ($x = 0$), $600\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 2 h ($x = 0,3$), $650\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 3 h ($x = 0,5$) et $650\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 3 h ($x = 0,7$). La Figure 3 de chacun des articles donne les plans de diffraction associés aux pics observés.227
- Figure 6.6 Paramètres de maille a , b et c , et volume de la cellule unitaire théoriques (courbe rouge) et expérimentaux (courbe noire) calculés à partir des plans réticulaires (101), (211) et (311) en fonction de la composition x pour $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$231
- Figure 6.7 Spectre Raman des poudres de $\text{LiFe}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{PO}_4/\text{C}$, $\lambda = 514\text{ nm}$; temps d'acquisition = 20 s.232
- Figure 6.8 Micrographies des particules de $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ à un grossissement de 90 000x (b, c et d) ou de 100 000x (a).235
- Figure 6.9 [(a), (b)], [(c), (d)], [(e), (f)] et [(g), (h)] Images MET de particules de $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ ($x = 0, 0,3, 0,5$ et $0,7$, respectivement).239
- Figure 6.10 Voltampérogramme cyclique du premier cycle d'une pile bouton de configuration $\text{LiFe}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{PO}_4/\text{C} \mid \text{LiPF}_6\text{ 1 M-EC/DMC} \mid \text{Li}$, sur une fenêtre de potentiel variant entre 2,8 et 4,2 V vs. Li^+/Li à une vitesse de balayage de $0,05\text{ mV}^{-1}$246

LISTE DES TABLEAUX

Tableau	Page
1.1	Caractéristiques principales de différents types d'accumulateurs. ²⁰⁻²² 14
1.2	Volume par atome de métal, d'alliages formés entre différents éléments métalliques et le lithium au niveau de l'anode. ⁶²⁻⁶⁴ 28
1.3	Propriétés physico-chimiques de principaux solvants organiques utilisés dans les accumulateurs au lithium à 25 °C. ⁶⁶⁻⁶⁸ 31
1.4	Paramètres de maille de LiFePO_4 et FePO_4 . ⁹¹ 42
1.5	Comparaison entre quelques matériaux de cathode publiés avec leurs propriétés morphologiques et électrochimiques. 57
2.1	Masse des précurseurs utilisés pour la préparation des composés $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ ($x = 0, 0,3, 0,5$ et $0,7$). 64
6.1	Récapitulatif des résultats DTG observés lors de la dégradation des composés $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ 219
6.2	Récapitulatif des résultats DSC observés lors de la dégradation composés $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ 222
6.3	Taille de cristallite, paramètres de maille et volume de la cellule unitaire du système cristallin orthorhombique pour $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ ($x = 0, 0, 3, 0,5$ et $0,7$) recuit à 600 °C pendant 1 h ($x = 0$), 600 °C pendant 2 h ($x = 0,3$), 650 °C pendant 3 h ($x = 0,5$) et 650 °C pendant 3 h ($x = 0,7$). 229
6.4	Données Raman des particules de $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ ($x = 0, 0, 3, 0,5$ et $0,7$). 234
6.5	Récapitulatif de la taille de particule, de la taille de cristallite, du pourcentage de carbone des particules de $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ ($x = 0, 0,3, 0,5$ et $0,7$) déterminée par analyse élémentaire, ainsi que de l'épaisseur de la couche de carbone. 240
6.6	Conductivité électrique des particules de $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4/\text{C}$ ($x = 0, 0,3, 0,5$ et $0,7$). 243

- 6.7 Valeurs des intensités de courant anodique (I_{pa}), intensités de courant cathodique ($|I_{pc}|$), rapport des intensités de courants de pics $|I_{pc}|/I_{pa}$, potentiels de pic d'oxydation (E_{pa}) et de réduction (E_{pc}), différences de potentiel entre E_{pa} et E_{pc} (ΔE_p), et potentiels de demi-vague ($E_{1/2}$) tirées du premier cycle des voltampérogrammes cycliques.248
- 6.8 Valeurs de capacité massique spécifique atteintes lors de la première décharge, réalisées à différents régimes de courant (C/20, C/10, C/4 et C/2) entre 2,2 et 4,2 V vs. Li^+/Li pour le $LiFePO_4$, et entre 2,2 et 4,5 V vs. Li^+/Li pour le $LiFe_{1-x}Mn_xPO_4$ ($x = 0,3$, $0,5$ et $0,7$) analysés en mode galvanostatique.253

RÉSUMÉ

La perspective du marché des véhicules hybrides associée à l'évolution rapide des systèmes portables miniaturisés constitue un sujet scientifique intéressant pour la mise au point de nouveaux systèmes de stockage électrique fiables, puissants, rechargeables et plus respectueux de l'environnement. Les accumulateurs au lithium font l'objet d'une attention particulière grâce aux propriétés intéressantes de l'élément Li. Par ailleurs, le LiFePO_4 est considéré comme un matériau très prometteur en tant qu'électrode positive pour ces accumulateurs grâce à ses nombreux avantages. Il est sécuritaire, non-toxique et possède une bonne stabilité chimique et thermique dans les électrolytes conventionnels. Ce matériau est capable d'insérer et de désinsérer réversiblement les ions Li^+ à un potentiel de 3,45 V vs. Li^+/Li , avec une capacité théorique de 170 mAh g^{-1} . Son principal défaut est sa faible conductivité électronique et ionique qui entraîne une perte d'énergie à haut régime de charge et de décharge lors de son utilisation dans les batteries. Dans la dernière décennie, un grand intérêt pour les accumulateurs au lithium de tension supérieure à 3,45 V vs. Li^+/Li pour Mn a été observé. Cette configuration d'accumulateur fait appel à des matériaux d'électrode positive $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ qui permettent de combiner à la fois la bonne cyclabilité et la capacité réversible élevée de LiFePO_4 au potentiel élevé de LiMnPO_4 (4,1 V vs. Li^+/Li). Dans ce projet de doctorat, nous nous proposons de préparer des matériaux actifs $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ ($x = 0, 0,3, 0,5$ et $0,7$) en tant que matériaux d'électrode positive pour batteries au lithium, par une nouvelle méthode de synthèse colloïdale, et d'étudier l'influence de la teneur en manganèse sur les propriétés thermiques, structurales, morphologiques, chimiques, électriques et électrochimiques de ces composés. Pour ce faire, des échantillons ont été préparés par voie colloïdale avec des conditions variées en changeant les pourcentages massiques du fer et du manganèse. D'un point de vue expérimental, deux procédures de synthèse ont été développées, l'une à une seule étape pour la préparation de LiFePO_4 et l'autre à deux étapes pour la préparation de $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ ($x=0,3, 0,5$ et $0,7$). Les deux procédures consistent à utiliser l'hydrogénophosphate de lithium (LiH_2PO_4), le chlorure ferreux (FeCl_2) et le chlorure de magnésium (MnCl_2) comme précurseurs tout en optimisant les conditions de préparation. Cette synthèse consiste à solubiliser les deux sels dans un solvant organique polaire, le N-méthylimidazole (NMI). Le précipité obtenu est ensuite recuit sous vide à différentes températures dans le but d'obtenir des nanoparticules de $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ pures et bien cristallisées. Les analyses thermogravimétriques (ATG) ont révélé la présence d'un pic bien défini

associé à un processus de carbonisation lié à la décomposition du sel fondu NMIH^+Cl^- généré lors de la synthèse des matériaux et provenant du solvant organique NMI utilisé comme solvant. Ce processus de carbonisation a été confirmé par la suite par spectroscopie Raman. Les analyses par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) ont révélé la présence d'un pic bien défini associé à un processus de cristallisation du matériau à la suite de la carbonisation du sel fondu NMIH^+Cl^- généré lors de la synthèse. Les analyses par diffraction des rayons X ont montré que: (i) la proportion des impuretés diminuent significativement lorsque la température de recuit augmente; (ii) une calcination à 600 °C pendant 1 h, 600 °C pendant 2 h et 650 °C pendant 3 h a permis de produire des composés LiFePO_4/C , $\text{LiFe}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{PO}_4/\text{C}$ et $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4/\text{C}$ de structure orthorhombique, purs et parfaitement cristallisés. Une répartition relativement homogène des nanoparticules de forme semi-sphérique a été observée. Les dimensions de particules sont devenues plus importantes en substituant le manganèse au fer. Cette croissance au niveau de la taille des particules est comparable à celle des cristallites, déterminée par analyse de diffraction des rayons X. La microscopie électronique à transmission a confirmé la présence des nanoparticules complètement recouvertes par une couche de carbone d'épaisseur variant entre 3 et 6 nm, contribuant à améliorer la conductivité électronique des matériaux synthétisés (de $1,4 \cdot 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ pour LiFePO_4 jusqu'à $9,7 \cdot 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ pour le composé le plus riche en manganèse, $\text{LiFe}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{PO}_4$). Cette conductivité a ainsi contribué à améliorer de façon générale la performance électrochimique de la cathode. Des piles bouton de configuration $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4/\text{C} \mid \text{LiPF}_6 \text{ 1 M-EC/DMC} \mid \text{Li}$ ont été caractérisées en modes voltampérométrique (cyclées entre 2,8 et 4,2 V vs. Li^+/Li à une faible vitesse de balayage, $0,05 \text{ mV s}^{-1}$) et galvanostatique (cyclées entre 2,2 et 4,2 V vs. Li^+/Li à différents régimes de courant (C/20, C/10, C/4 et C/2). Les études voltampérométriques ont indiqué une bonne stabilité électrochimique de chaque matériau actif utilisé comme cathode. Pour les matériaux d'électrode $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ ($x > 0$), les études voltampérométriques ont permis de mettre en évidence la présence de deux pics d'oxydation et de deux pics de réduction à des potentiels supérieurs aux pics observés pour la composition du matériau d'électrode ne contenant pas de manganèse (LiFePO_4), qui ne présente qu'un seul couple redox. Les capacités spécifiques de décharge des matériaux d'électrode $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ sont de 164 mAh g^{-1} (LiFePO_4 600°C), 156 mAh g^{-1} ($\text{LiFe}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{PO}_4$ 600°C), 140 mAh g^{-1} ($\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$ 650°C) et 137 mAh g^{-1} ($\text{LiFe}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{PO}_4$ 650°C) cyclés à un régime de courant constant (C/20, soit une charge complète en 20 h). Une perte de capacité électrochimique a été détectée en substituant le manganèse au fer. Cette diminution de la capacité électrochimique est liée à une forte distorsion structurale du Mn^{3+} induite par l'effet Jahn-Teller durant la déintercalation du lithium. D'autre part, cette diminution probablement causée par la formation d'autre phase secondaire additionnelle associée à l'impureté $\text{Fe}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$, $\text{Fe}(\text{PO}_3)_3$ et $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$ qui diminuent la quantité de lithium nécessaire pour accomplir le phénomène d'insertion et de désinsertion lors du cyclage.

Mots clés : Batterie au lithium, métaux de transition (fer et manganèse), phosphate de fer lithié enrobé de carbone (LiFePO_4/C), phosphate à haute tension enrobé de carbone ($\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4/\text{C}$), N-méthylimidazole, synthèse colloïdale.

CHAPITRE I

INTRODUCTION

1.1 Généralités

Considérant l'augmentation significative des besoins en énergie, la recherche de moyens efficaces pour son stockage constitue l'un des enjeux majeurs du XXI^{ème} siècle. Tout d'abord, il faut considérer que la démographie globale enregistrera une croissance de population de l'ordre de 7 milliards à 9 milliards d'habitants d'ici 2054¹. De plus, la consommation énergétique mondiale croissante par habitant et l'industrialisation associée au fonctionnement de nos sociétés (transports, agriculture, fabrication industrielle, construction, chauffage, éclairage, climatisation) nous obligent à tirer profit de sources d'énergie propres et renouvelables. Au rythme de consommation actuel, la demande énergétique est assurée à 80% par des énergies non renouvelables telles que le pétrole, le charbon, le gaz naturel et le nucléaire. Mais l'épuisement inévitable de ces ressources, pose un problème de durabilité représentant à peine quelques générations². D'autre part, les indicateurs montrent que nous sommes entrés dans une période de réchauffement global de la planète avec une nouvelle hausse des températures en prévision. En considérant un doublement du taux de CO₂, l'élévation de température correspondante serait comprise entre 1,5 et 4,5 °C en raison des propriétés à effet de serre du gaz carbonique. C'est la raison pour laquelle il devient crucial de lutter contre le réchauffement climatique et de limiter les émissions de gaz polluant et de gaz à effet de serre provenant essentiellement de la combustion de ces énergies fossiles³.

Pour y remédier, il est donc important de nous tourner vers l'utilisation efficace des énergies alternatives à faible empreinte de CO₂ afin d'assurer un développement durable de notre société. Les sources d'énergie renouvelables, telles que l'hydraulique, la biomasse solide, les biogaz, le solaire photovoltaïque, l'éolien, la géothermie et l'énergie marine, sont perçues comme des solutions incontournables. Par ailleurs, l'un des principaux problèmes des ressources renouvelables repose sur leur intermittence (ni le soleil ne brille, ni le vent ne souffle sur commande), ce qui entraîne de larges fluctuations d'énergie délivrée. Afin de résoudre cette intermittence et de mieux gérer ces ressources, il est devenu impératif de développer de nouvelles technologies de stockage de l'énergie plus respectueuses de l'environnement. Ces technologies nécessitent le développement de nouveaux matériaux mieux adaptés aux fonctions recherchées et font appel à des solutions innovantes pour augmenter les performances et faire baisser les coûts.

Ainsi, parmi les stratégies énergétiques, le système de stockage électrochimique de l'énergie, qui permet de convertir l'énergie chimique en énergie électrique, est devenu l'un des moyens les plus efficaces et pratiques actuellement développés. Ces dispositifs, connus sous les noms de piles à combustible, supercondensateurs et accumulateurs, doivent être puissants, bon marché et évidemment des sources d'alimentation fiables en toutes circonstances (température et pression). Généralement, ces trois dispositifs constitués de deux électrodes, l'une positive et l'autre négative, plongées dans un milieu électrolytique, ne diffèrent que par leur principe de fonctionnement.

1.2 Bref historique de la pile électrochimique

La découverte de la génération chimique du courant électrique remonte à la fin du XVIII^e siècle avec Luigi Galvani (médecin à Bologne) qui a remarqué que les cuisses de grenouille fixées à des fils de cuivre sont agitées dès que le cuivre se trouve en contact avec le fer d'une grille de balcon. Alessandro Volta⁴ interprète ce phénomène et réalise la première pile qui a porté son nom. Une représentation schématique de cette pile, fabriquée initialement en empilant alternativement des disques de cuivre et de zinc séparés une fois sur deux par des rondelles de carton imprégnées d'une solution saline, est illustrée à la Figure 1.1a. Les disques de zinc sont dissous et du dihydrogène se dégage sur les disques de cuivre lors de la décharge. Cette invention, qui pouvait fournir un courant électrique élevé et permanent, eût beaucoup de succès. La pile de Volta fut une contribution majeure à la science, elle apporta des éléments importants pour l'établissement des lois de l'électricité et de la chimie, et aboutit à l'invention de la pile sèche par Leclanché illustrée à la Figure 1.1b. Cette pile classique, formée de zinc et de dioxyde de manganèse⁵, est classée comme pile primaire car ces réactifs sont introduits une seule fois en quantité finie, et lorsqu'ils sont épuisés suite à la transformation de l'énergie chimique en énergie électrique, la pile est jetée et remplacée par une nouvelle. Par la suite, cette découverte a été améliorée jusqu'à devenir la pile alcaline cylindrique telle que nous la connaissons aujourd'hui.



Figure 1.1 Illustration de la pile de Volta (a) et de la pile Leclanché (b)⁶.

1.3 Principe général d'un accumulateur électrochimique

À la différence d'une pile primaire, un accumulateur est un dispositif électrochimique qui permet la conversion réversible d'énergie électrique en énergie chimique. En charge, l'énergie électrique est convertie et stockée sous forme d'énergie chimique, via des réactions d'oxydoréduction. Au contraire, lorsque l'élément fonctionne en mode générateur, l'énergie chimique est convertie en énergie électrique, et les réactions inverses se produisent aux électrodes. La dénomination batterie, couramment employée, désigne un ensemble d'accumulateurs électrochimiques assemblés en série ou en parallèle.

Les accumulateurs, appelés par abus de langage « batteries », peuvent être chargés et déchargés plusieurs fois grâce à la réversibilité des réactions électrochimiques d'oxydo-réduction mises en jeu au sein des matériaux constitutifs de leurs électrodes⁷.

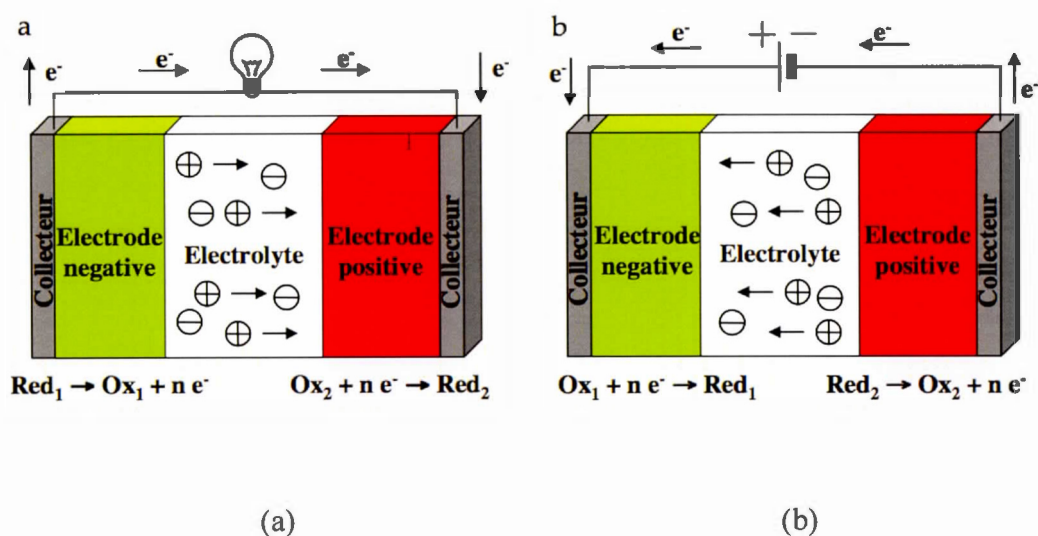


Figure 1.2 Représentation schématique d'un accumulateur électrochimique en fonctionnement lors de la décharge (a) et de la charge (b)⁸.

L'électrode positive (cathode) est l'électrode où a lieu le processus de réduction et l'électrode négative (anode) est l'électrode où a lieu le processus d'oxydation lors du phénomène de décharge. Les Figures 1.2a et 1.2b expliquent schématiquement le principe de fonctionnement d'un accumulateur électrochimique lors de la décharge et de la charge, respectivement. Lorsqu'on relie les deux électrodes par un circuit électrique extérieur fermé, les électrons libérés lors de la réaction d'oxydation circulent spontanément (phénomène de décharge) de l'électrode qui a le plus tendance à libérer des électrons d'un point de vue thermodynamique jusqu'à celle qui en a le moins tendance, provoquant ainsi une différence de potentiel entre les deux électrodes. En revanche, lors de la charge (Figure 1.2b), les phénomènes inverses s'opèrent, c'est-à-dire que l'électrode négative subit la réduction tandis que l'électrode positive est le siège de l'oxydation.

1.4 Grandeurs fondamentales d'un accumulateur électrochimique

D'une façon générale, un accumulateur électrochimique est caractérisé par plusieurs grandeurs qui permettent de quantifier sa performance telle que la tension V , la capacité massique Q , l'énergie W , la puissance P et la durée de vie en cyclage.

La tension en volts (V), fournie par la pile au cours de la décharge, est liée à la différence entre les potentiels des deux électrodes définis par la thermodynamique. Le potentiel moyen (V_m) est défini par l'Équation 1.1:⁹

$$V_m = \left(1/t_D\right) \int_0^{t_D} V dt \quad (1.1)$$

où t_D représente le temps nécessaire en heures pour une décharge de la pile.

La capacité massique d'une pile (Q), qui s'exprime généralement en milliampères-heure par gramme (mAh g^{-1}), est la quantité d'électricité que fournit cette pile. Pratiquement, cette capacité dépend de plusieurs paramètres liés à l'utilisation de la pile, tels que la masse de matériau actif contenue dans les électrodes connectées électroniquement, le nombre d'électrons échangés par gramme de ces matériaux, le régime de courant de charge/décharge de la pile et le vieillissement de la pile. Lorsque l'on exprime la capacité par unité de volume de matière active (positive ou négative), on introduit le terme de capacité spécifique volumique (en mAh L^{-1}). La capacité d'une pile est donnée par l'Équation 1.2:⁹

$$Q = \int_0^{t_D} I(t) dt = \frac{F \Delta x}{3600 M} m \quad (1.2)$$

où I (A) est le courant traversant la pile, t (h) le temps de passage du courant, F la constante de Faraday ($96\,485 \text{ C mol}^{-1}$), Δx le nombre d'électrons échangés par mole de matériau électrochimiquement actif, M (g mol^{-1}) la masse molaire du matériau actif et m (g) la masse du matériau actif.

L'énergie d'une pile (W), exprimée en watts-heure (Wh), correspond au produit de la capacité par la tension:⁹

$$W = \int_0^{t_D} V(t) I(t) dt \quad (1.3)$$

La densité d'énergie massique et volumique, exprimée respectivement en Wh kg⁻¹ et Wh L⁻¹, correspond à la quantité d'énergie stockée par unité de masse et de volume de matériau actif de la pile.

La puissance d'une pile (P), exprimée en Watt (W), correspond à la quantité d'énergie fournie par unité de temps; ce paramètre permet d'étudier l'aptitude de la pile à fournir rapidement de l'énergie et de traduire la facilité des ions à diffuser au sein du générateur et à générer un courant électrique important. La puissance est définie par l'Équation 1.4:⁹

$$P = \frac{1}{t_D} \int_0^{t_D} V(t)I(t)dt \quad (1.4)$$

L'efficacité coulombique et la durée de vie en cyclage sont évidemment deux grandeurs caractéristiques très importantes pour étudier la performance d'une pile. L'efficacité coulombique exprimée en pourcentage correspond au rapport entre la capacité de la pile lors de la charge et celle lors de la décharge, alors que le nombre de cycles de charge/décharge, lié au degré de réversibilité des réactions d'oxydo-réduction impliquées, permet d'apprécier la durée de vie de la pile.

Finalement, l'autodécharge, exprimée en pourcentage, représente la fraction de la capacité perdue par unité de temps lorsque la pile n'est pas en service. Ce paramètre est lié à la présence de réactions parasites non désirées entre les électrodes et l'électrolyte.

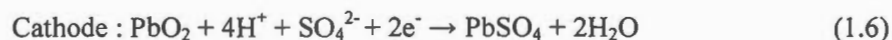
1.5 Les différents types d'accumulateurs

Dans cette section, quelques généralités sur les principaux types d'accumulateurs seront présentées. Il s'agit des accumulateurs plomb-acide, nickel-cadmium, nickel-hydrure métallique et notamment les accumulateurs au Li-métal et Li-ion qui sont à l'heure actuelle parmi les plus performants en termes de densité d'énergie (massique et volumique)¹⁰.

1.5.1 Les accumulateurs plomb-acide

L'histoire des accumulateurs commence par Raymond Gaston Planté qui a mis en évidence la fabrication de la première pile rechargeable en 1859, illustrée à la Figure 1.3a; cet accumulateur était initialement formé d'électrodes de plomb pur roulées en spirale et plongées dans un bac contenant une solution d'acide sulfurique. Ensuite, les améliorations techniques qui suivirent sa découverte n'ont pas cessé de faire progresser la configuration de ce type d'accumulateurs. Actuellement, cet accumulateur est constitué d'une électrode négative en plomb, d'une électrode positive formée d'une couche poreuse de dioxyde de plomb (PbO_2) déposée sur un support en alliage de plomb, et d'un électrolyte composé d'une solution diluée d'acide sulfurique (H_2SO_4)¹¹⁻¹². La Figure 1.3b présente le schéma d'un accumulateur plomb-acide plus récent constitué de plusieurs piles montées en série.

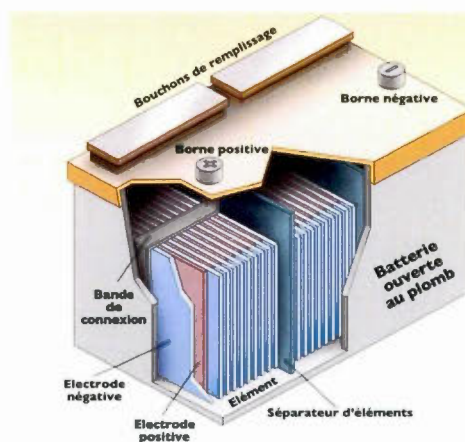
Durant la décharge de l'accumulateur, les réactions qui se déroulent au niveau de ces deux électrodes et la réaction globale sont les suivantes:¹⁴



Lors de la recharge, les réactions inverses se produisent. Cet accumulateur reste le plus utilisé, notamment dans l'industrie de l'automobile. Il représente environ 60% de tous les accumulateurs vendus dans le monde.¹⁴ Cela est dû au fait que cette technologie permet d'assurer une source d'énergie continue et fiable, que son coût d'investissement est faible, que ses matériaux peuvent être recyclés à plus de 97% et



(a)



(b)

Figure 1.3 Schéma représentant la première pile plomb-acide rechargeable conçue par Gaston Planté (a)⁶ et une pile plus moderne (b)¹³. Les deux accumulateurs sont constituées de plusieurs piles montées en série.

que son domaine d'applications est intéressant. Malgré sa bonne cyclabilité, la disponibilité de sa matière première (le plomb), la possibilité du recyclage de ses différents éléments et sa puissance massique élevée (200 W kg^{-1}),¹⁵ cette pile comporte plusieurs inconvénients: la haute toxicité du plomb, son poids élevé, l'emploi d'un liquide très corrosif (acide sulfurique), sa faible densité d'énergie massique ($\sim 40 \text{ Wh kg}^{-1}$)¹⁵, sa faible durée de vie (entre 50 et 500 cycles de charge/décharge)¹⁶ et sa performance moyenne aux températures inférieures à -10°C . D'autre part, la formation de dioxygène et de dihydrogène par électrolyse de l'eau, lors de surcharges, peut provoquer l'explosion de l'accumulateur. En plus, si la pile est laissée trop longtemps déchargée, la formation de cristaux de sulfate de plomb accroît sa résistance interne et diminue ainsi sa capacité.

Tous ces problèmes ont conduit au développement d'accumulateurs alcalins de plus grande capacité, notamment les accumulateurs nickel-cadmium et nickel-hydrure métallique.

1.5.2 Les accumulateurs nickel-cadmium

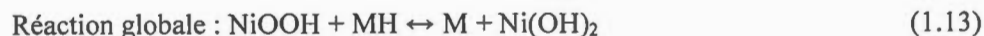
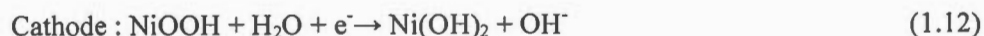
L'accumulateur nickel-cadmium (Ni-Cd), inventé en 1899 par Jungner en Suède¹⁷, est constitué d'une anode en cadmium, d'une cathode en oxyhydroxyde de nickel (NiOOH) et d'un milieu électrolytique aqueux alcalin contenant du KOH .¹⁸ Les réactions chimiques aux électrodes, qui se déroulent au cours de la décharge, sont les suivantes:



Lors de la recharge, les réactions inverses se produisent. Malgré le fait que ces accumulateurs se caractérisent par une grande fiabilité, une grande cyclabilité, une puissance élevée après décharge partielle, de très bonnes performances à des températures inférieures à 0 °C et de très faibles taux d'autodécharge, leur densité d'énergie massique, actuellement de 40 Wh kg⁻¹, demeure relativement faible.¹⁶ De plus, les ressources de nickel sont limitées, ce métal est toxique (mais pas autant que le cadmium qui est un élément très nocif pour la santé et l'environnement) et difficile à recycler. Enfin, une autre difficulté de ces accumulateurs réside dans l'effet mémoire qui en diminue les performances. L'effet mémoire est un phénomène physico-chimique qui fait qu'après un certain nombre de cycles charge/décharge, l'accumulateur ne peut plus se décharger au-delà de la valeur normalement attendue, en raison d'une transformation graduelle de la structure cristalline en une nouvelle structure dégradée. C'est pour cette raison que cet accumulateur a été remplacé progressivement par l'accumulateur nickel-hydrure métallique.

1.5.3 Les accumulateurs nickel-hydrure métallique

Au début des années 90, principalement sous l'impulsion des constructeurs japonais d'équipements portables (caméscopes, ordinateurs, téléphones) et avec la croissance du marché de ces équipements, une nouvelle technologie moins polluante (accumulateur nickel-hydrure métallique, symbolisé Ni-MH) a émergé. Cet accumulateur est composé d'une cathode en oxyhydroxyde de nickel, d'une anode en alliage métallique (par exemple du nickel de lanthane, LaNi₅) capable de réaliser une réaction d'absorption/désorption d'hydrogène sous forme d'un hydrure métallique (MH), d'un séparateur et d'un milieu électrolytique aqueux alcalin contenant du KOH concentré. Cette pile permet d'atteindre une densité d'énergie massique supérieure à celle des accumulateurs déjà mentionnés (~80 Wh kg⁻¹).¹⁶ Voici les réactions d'électrodes en mode de décharge ainsi que la réaction globale:



Cette technologie tend à remplacer les accumulateurs Ni-Cd parce qu'elle est moins polluante (l'avantage de ne pas utiliser de cadmium), présente une densité d'énergie accrue et son effet mémoire est très faible.¹⁹ Par contre, les matériaux de l'électrode négative ont un coût élevé et se caractérisent par un taux d'autodécharge élevé, surtout au-dessus de la température ambiante. Bien que cet accumulateur possède une grande capacité et peut effectuer plus de 500 cycles de charge/décharge, sa densité d'énergie est inférieure à celle des accumulateurs lithium-ion.¹⁶ Ces dernières qui ont été considérées comme une très bonne solution pour le stockage de l'énergie électrique, nous intéressent plus particulièrement et seront décrites plus largement dans les paragraphes suivants.

Le Tableau 1.1 permet de mettre en avant l'intérêt de l'accumulateur au Li-ion par rapport aux autres systèmes de stockage. En raison de sa tension nominale plus élevée (grâce à l'utilisation du lithium qui possède un potentiel électrochimique plus négatif par rapport à l'hydrogène standard), son faible taux d'autodécharge et sa bonne cyclabilité qui augmente la durée de vie du dispositif, cette technologie est considérée parmi les plus performantes. Le Tableau 1.1 récapitule différents types d'accumulateurs qui se trouvent actuellement sur le marché avec quelques-unes de leurs caractéristiques.

Tableau 1.1 Caractéristiques principales de différents types d'accumulateurs.²⁰⁻²²

Type d'accumulateur	Plomb-acide	Ni-Cd	Ni-MH	Li-ion
Anode	Pb	Cd	MH	Graphite (Li_xC_6)
Cathode	PbO_2	NiOOH	NiOOH	LiCoO_2
Électrolyte	H_2SO_4 (4-6 M)	KOH (4,5-7 M)	KOH (4,5-7 M)	LiPF_6 dissous (EC/DMC 1M)
Tension nominale théorique (pratique) (V)	2,0 (2,05)	1,2 (1,25)	1,2 (1,25)	3,6 (4,1)
Capacité massique théorique (pratique) (Ah kg^{-1})	120 (18)	181 (29)	178 (63)	100 (37)
Capacité volumique théorique (pratique) (Ah dm^{-3})	240 (58)	517 (83)	570 (200)	270 (98)
Energie massique	252	244	240	410

théorique (pratique)	(25-40)	(40-60)	(60-80)	(100-150)
(Wh kg ⁻¹)				
Energie volumique	454	695	768	1013
théorique (pratique)	(75-110)	(90-150)	(175-330)	(300-400)
(Wh dm ⁻³)				
Nombre de cycles	50-500	1500	~500	500-1000
Autodécharge	5%	20%	20%	10%
Température d'utilisation	-35 à 60°C	-40 à 60°C	-20 à 60°C	-20 à 60°C
Coût (€ par kWh)	25-40	200-500	275-500	200-500
			600 (HEV)*	400-800 (HEV)

* HEV : hybrid electric vehicle.

1.6 Les accumulateurs au lithium

1.6.1 Intérêt du lithium

Durant les deux dernières décennies, l'augmentation rapide des besoins en sources d'alimentation pour les équipements portables (téléphones, ordinateurs, caméscopes, etc.) a entraîné une demande croissante pour des dispositifs électrochimiques rechargeables miniaturisés. Pour cette raison, les accumulateurs au lithium ont pris une place de plus en plus importante sur le marché du stockage de l'énergie grâce à la bonne caractérisation physico-chimique d'un élément considéré comme le cœur de ces technologies, le lithium²³ Pourquoi le lithium ?

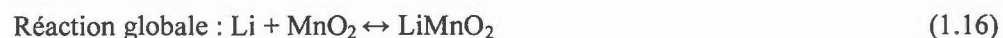
Ce métal alcalin, de numéro atomique 3 et de masse molaire $6,941 \text{ g mol}^{-1}$, possède des propriétés extrêmement intéressantes pour la conception de la pile au lithium. Tout d'abord, c'est le métal le plus léger et le plus réducteur du tableau périodique. La faible masse volumique du lithium ($0,53 \text{ g cm}^{-3}$) lui confère une capacité massique de stockage très attrayante (3860 mAh g^{-1}). De plus, son potentiel thermodynamique standard de $-3,04 \text{ V}$ par rapport à l'électrode normale d'hydrogène (ENH) à 25°C fait que l'utilisation de ce matériau en tant qu'électrode négative, associée à une cathode choisie, permet d'obtenir un accumulateur offrant une tension supérieure à $3,5 \text{ V}$ et une densité d'énergie massique supérieure à celle des autres systèmes. Ensuite, en utilisant le lithium métallique comme électrode négative dans un dispositif, il ne sera pas nécessaire de lui associer un collecteur de courant en raison de sa très bonne conductivité électrique ($\sigma = 1,08 \times 10^7 \text{ S m}^{-1}$).

1.6.2 Les accumulateurs lithium-métal

Les accumulateurs au lithium peuvent être divisés en deux catégories: les accumulateurs lithium-métal (Li-métal) et les accumulateurs lithium-ion (Li-ion).²³

Bien que les propriétés électrochimiques du lithium soient connues depuis 1912, le premier travail portant sur le développement d'accumulateurs à base de lithium fut conçu et commercialisé par Whittingham en 1976.²⁴⁻²⁵ Cet accumulateur, qui se trouve initialement à l'état chargé, est constitué de lithium métallique comme anode, d'un métal de transition de structure lamellaire tel que TiS_2 comme cathode, et d'un milieu électrolytique organique. La nature du matériau de l'électrode positive varie en fonction du caractère rechargeable ou non de la cellule. En général, dans le cas d'une pile au lithium primaire non-rechargeable, le matériau d'électrode positive, comme l'oxyde de manganèse (MnO_2), le chlorure de thionyle (SOCl_2) ou le dioxyde de soufre (SO_2), est un matériau hôte (H) non-lithié qui permet d'intercaler les ions lithium.²⁶

Le processus de décharge consiste à fournir des ions Li^+ par l'oxydation électrochimique du lithium métallique. Ces ions migrent vers la cathode en traversant le milieu électrolytique et viennent s'intercaler dans le réseau cristallin du matériau de cathode:



Dans le cas d'une pile rechargeable utilisant une électrode positive lithiée, au contraire, les processus seront inversés durant la recharge. L'électrode positive subit alors une oxydation au sein du métal de transition, les ions Li^+ libérés migrent vers l'anode via l'électrolyte et se déposent sous forme de lithium métallique sur cette électrode. Au bout de quelques cycles de charge et de décharge, le dépôt métallique de lithium ne se fait pas de manière homogène à la surface de l'électrode négative, il tend plutôt à s'agglomérer de façon irrégulière et à croître sous forme dendritique. La Figure 1.4 illustre la croissance d'une dendrite à la surface d'une anode de lithium. Ce lithium dendritique a une forte tendance à réagir avec l'électrolyte, ce qui diminue la performance de l'accumulateur au niveau de la capacité et du cyclage. Ensuite, au cours du cyclage, les dendrites croissantes peuvent venir perforer le séparateur placé entre les deux électrodes, entraînant un micro court-circuit entre l'anode et la cathode. Cela a pour effet de provoquer éventuellement un échauffement de l'accumulateur pouvant parfois entraîner son explosion.

Pour remédier au problème de la croissante dendritique, Armand *et al.* se sont orientés vers l'amélioration de la sécurité au niveau de l'interface anode/électrolyte²³. Pour empêcher mécaniquement la création de court-circuit, ils ont proposé la batterie Li/polymère qui utilise un électrolyte polymère solide à la place de l'électrolyte liquide. Cet électrolyte est constitué d'un sel de lithium solvaté par un copolymère de polyoxyde d'éthylène, de polythiophène, de poly (p-phénylène) ou de polyacrylique.²⁸⁻²⁹

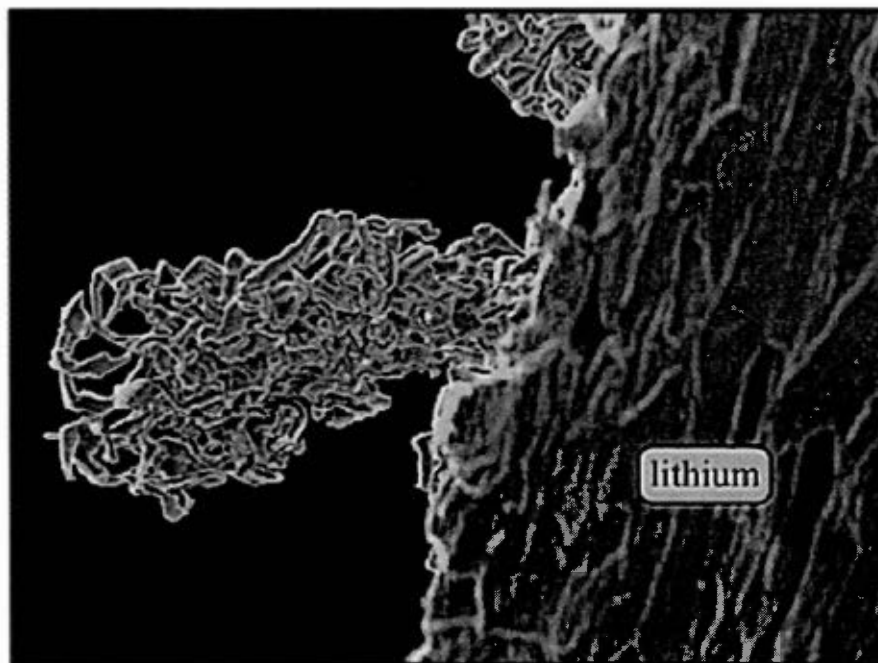


Figure 1.4 Une image de microscope électronique à balayage montrant la croissance dendritique à la surface du lithium suite à plusieurs cycles de charge et de décharge.²⁷

La Figure 1.5 présente le principe de fonctionnement d'un accumulateur au lithium-polymère lors d'une décharge. Pour faire fonctionner ce type d'accumulateur, il faut utiliser le système à une température située entre 40 °C et 80 °C pour augmenter la conductivité du milieu électrolytique.³⁰ Malgré les bonnes caractéristiques de l'accumulateur Li-polymère, liées à sa flexibilité et à sa grande sécurité due à l'absence de liquide volatile, sa faible conductivité ionique à basse température associée à son coût de fabrication fait que ce dispositif est moins performant que l'accumulateur lithium-ion présenté à la section suivante.³²

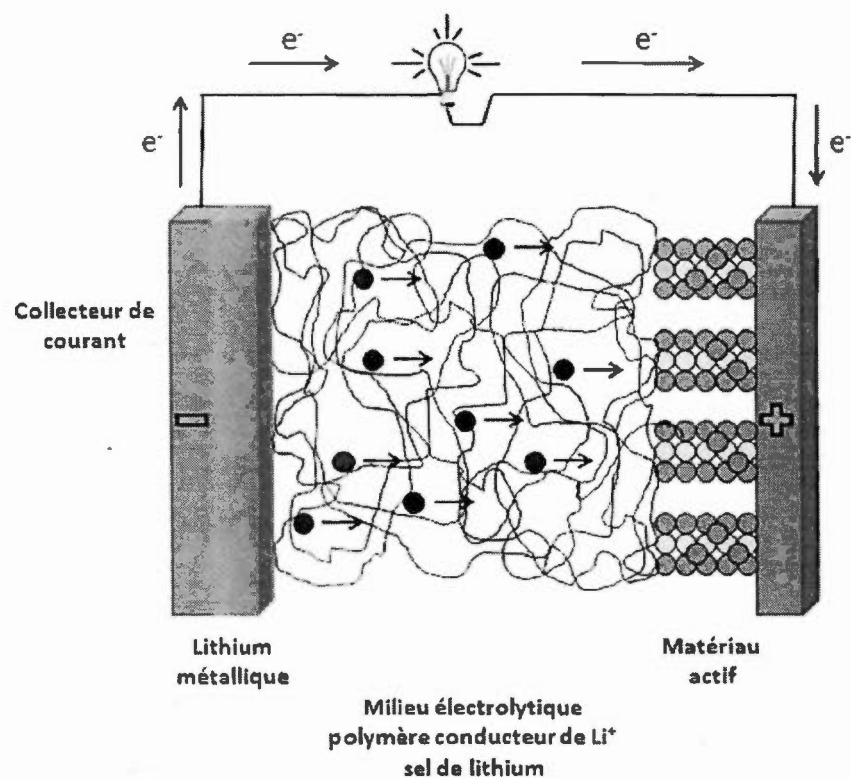


Figure 1.5 Représentation schématique d'un accumulateur lithium-métal polymère lors d'une décharge.³¹

1.6.3 Les accumulateurs lithium-ion

La technologie Li-ion fut commercialisée pour la première fois en 1991 par la compagnie Sony³³. Cet accumulateur n'est pas lié à un couple électrochimique, mais repose plutôt sur l'insertion et la désinsertion réversible des ions Li^+ dans les structures de matériaux d'électrodes.

Ce genre d'accumulateur basé sur le principe « rocking-chair »³⁴⁻³⁵ se distingue de l'accumulateur Li-métal par le fait que le lithium n'est théoriquement jamais présenté sous forme métallique. Le système consiste à remplacer l'anode de Li métal par un composé « hôte » appelé matériau d'intercalation. Dans ces matériaux, l'ion Li^+ ne change pas de degré d'oxydation. Son rôle est la compensation des charges aux deux électrodes, diffusant cycliquement entre l'anode (état chargé) et la cathode (état déchargé).

La Figure 1.6 représente un accumulateur Li-ion formé d'une anode à base de carbone, tel que le graphite lithié (Li_xC_6), associée à une cathode à base d'oxyde lamellaire tel que LiCoO_2 , LiNiO_2 ou LiMnO_2 en cas de décharge.

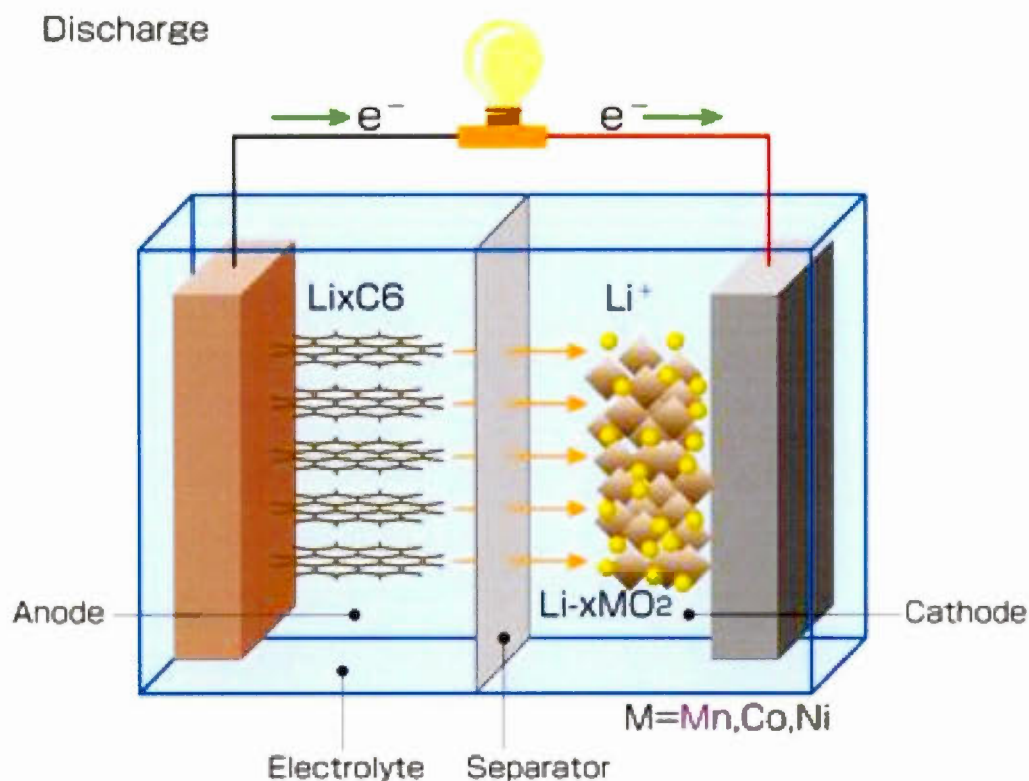


Figure 1.6 Représentation schématique d'un accumulateur Li-ion en cas de décharge, composé d'une électrode négative de graphite lithié et d'une électrode positive d'oxyde métallique, plutôt lire $Li_{(1-x)}MO_2$ ³⁶.

Durant la décharge, les ions de lithium se désinsèrent de la structure du graphite et migre vers la cathode contenant un oxyde de métal de transition $Li_{(1-x)}MO_2$, où $M = Co, Ni$ ou Mn , en le réduisant. L'intercalation de ces ions Li^+ modifie éventuellement leur structure. Ces ions traversent un milieu électrolytique liquide de faible viscosité. Ce milieu est constitué d'un sel de lithium dissous dans un solvant organique, aprotique et stable.

Lors de la décharge, les réactions qui se déroulent à l'anode et à la cathode sont les suivantes:



Les phénomènes inverses s'opèrent lors de la recharge: à la cathode, la désintercalation des ions Li^+ de la structure hôte s'accompagne de l'oxydation du matériau d'électrode, ces ions migrent à travers l'électrolyte et viennent s'intercaler entre les feuillets du graphite.

1.7 Quelques éléments constituant l'accumulateur lithium-ion

1.7.1 L'électrode composite négative

L'électrode est formée généralement d'un matériau actif et d'un collecteur de courant en feuille métallique comme le cuivre ou l'aluminium suivant le potentiel d'usage. Ce matériau actif contient un liant qui permet, d'une part, d'apporter une tenue mécanique à l'électrode, et d'autre part l'adhésion de fines particules extrêmement conductrices comme le carbone. Dans les électrodes négatives, le matériau actif, appelé matériau d'intercalation, le plus communément utilisé dans les batteries commerciales est le carbone graphite grâce à son faible coût, son excellente cyclabilité et sa non- toxicité.³⁷⁻³⁸ La Figure 1.7 illustre un composé carboné hautement ordonné, formé de couches hexagonales planes, nommées feuillets de graphène³⁹, qui permet d'intercaler au maximum par voie chimique et

électrochimique un Li pour 6 atomes de carbone, provoquant ainsi des composés de formule Li_xC_6 tel que x est compris entre 0 et 1.⁴⁰

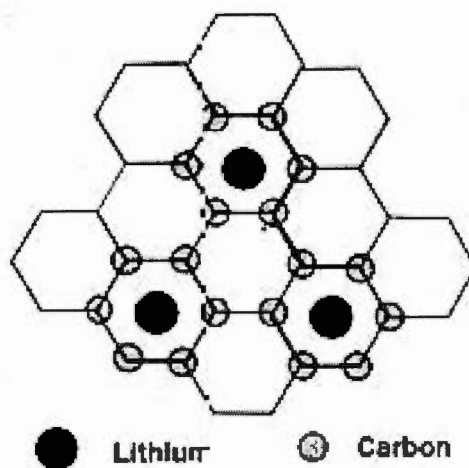


Figure 1.7 représentation schématique des sites d'occupation du lithium dans le composé LiC_6 .⁴¹

Une électrode carbonée plongée dans un solvant organique de type carbonate produit une réaction redox spontanée entraînant des réactions de dégradation du solvant à sa surface. Les produits solides ainsi formés s'accumulent à la surface du matériau actif pour former une couche de passivation nommée SEI pour « Solid Electrolyte Interphase ». En effet, Peled fut le premier à décrire les propriétés physico-chimiques fondamentales d'une interface passivante, entre le lithium métallique et un électrolyte non-aqueux⁴². Ensuite, plusieurs études ont été engagées pour renseigner sur le mécanisme de formation de la SEI sur les électrodes carbonées, la composition et la structure du film passivant déposé qui provient de la réduction électrochimique irréversible de l'électrolyte. Il est généralement admis que la formation de la SEI produit une capacité irréversible liée à la consommation de lithium lors de l'insertion de ce dernier dans les feuillets de graphène au cours du cyclage électrochimique⁴³⁻⁴⁵. Ce film passivant est semi-conducteur d'un point de vue électronique, perméable aux ions lithium et imperméable aux autres composants de l'électrolyte, en plus de jouer un rôle important dans le déroulement des cycles suivants en isolant le carbone du milieu électrolytique.

Aurbach *et al.*⁴⁶ mettent en évidence la composition de la SEI contenant des groupes de type ROCO_2Li , $(\text{CH}_2\text{OCO}_2\text{Li})_2$, CH_3OLi , $\text{CH}_3\text{OCO}_2\text{Li}$ et Li_2CO_3 en utilisant un solvant formé d'un mélange d'éthylène carbonate et de propylène carbonate. La présence d'espaces intercouches entre les feuillets de graphène vides produit ainsi l'insertion à la fois des ions lithium et des molécules de solvant. Par conséquent, une large expansion de la matrice graphitique entraîne une exfoliation et une dégradation de la structure graphitique, et par la suite, une désintégration mécanique de l'électrode.

Ceci a conduit Aurbach *et al.*⁴⁷⁻⁴⁸ à utiliser différents solvants, sels et électrodes de graphite de structures et morphologies variées. Ces auteurs ont proposé un modèle correspondant à un compromis entre la coinsertion du solvant et les mécanismes

réactionnels de surface, surtout pour les solvants carbonatés. Pour cela, le problème de l'exfoliation a été résolu en remplaçant le carbone graphitique par des carbones amorphes ou coke, dont l'absence de plans empêche toute intrusion des solvants responsables de la dégradation du graphite. Cela a amélioré la durée de vie de la pile par la formation d'une couche de passivation qui assure la viabilité de la technologie lithium-ion.

En revanche, un autre problème associé aux électrodes de graphite est leur faible capacité spécifique. En effet, sa densité élevée ($2,20 \text{ g cm}^{-3}$)⁴⁹ réduit sa capacité spécifique, de 3680 Ah kg^{-1} pour le lithium métallique à seulement 372 Ah kg^{-1} . Ceci a dirigé les recherches vers des matériaux d'intercalation présentant une densité d'énergie plus élevée, surtout pour répondre aux besoins sociétaux en énergie transportable (véhicules hybrides, micro batteries et appareils électroniques). De ce point de vue, de nombreuses alternatives au graphite ont été étudiées, notamment des oxydes mixtes de vanadium amorphes comme Li_xMVO_4 ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Cd}$ ou Zn)⁵⁰, $\text{MV}_2\text{O}_{6+8}$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}$ ou Co)⁵¹ ou MVO_4 ($\text{M} = \text{In}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Al}$ ou Y)⁵², des oxydes mixtes à base d'étain (SnO , SnO_2 , SnSiO_3)⁵³⁻⁵⁵, des oxydes à base de titane (TiO_2 , $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)⁵⁶⁻⁵⁷, qui présentent un intérêt sur le plan de la sécurité et de la puissance, des phosphures d'éléments de transition (Cu_3P , CoP_3)⁵⁸⁻⁵⁹ ou des oxydes de métaux de transition (CoO , Co_3O_4 , NiO , MnO , Cu_2O) présentant des capacités spécifiques supérieures à celle du graphite⁶⁰.

D'autre part, une nouvelle classe d'électrodes négatives basées sur les matériaux formant des alliages avec le lithium a été utilisée. Les anodes à base d'alliage de lithium avec de nombreux métaux, tels que Sn, Al, Si et Sb, sont des alternatives intéressantes au graphite en raison de leur faible coût et de leur grande densité d'énergie à des voltages relativement bas. L'importance de ces alliages avec le lithium est directement reliée au nombre d'électrons échangés par atome de

matériau et par la suite à leurs capacités spécifique et volumétrique théoriques élevées comparées à celles du graphite. En revanche, les matériaux d'alliage présentent des inconvénients liés à leurs mécanismes réactionnels lors de l'insertion du lithium dans le réseau cristallin du matériau actif⁶¹.

Cette phase d'alliage est accompagnée d'une importante expansion volumique du matériau (voir Tableau 1.2), puis la maille retrouve progressivement son volume initial durant la délithiation en entraînant une contraction mécanique au sein de l'électrode. La variation du paramètre de maille des matériaux actifs durant l'insertion et la désinsertion du lithium produit ainsi leur détérioration, exprimée par une fissure à la surface de l'électrode suivie d'une perte rapide de la capacité spécifique de l'électrode. Cet effet compromet l'efficacité du cyclage et la durée de vie de la technologie Li-ion. Néanmoins, du point de vue de la recherche fondamentale, afin d'éviter la détérioration du matériau au cours du cyclage, de nombreux travaux sont menés en vue de trouver de nouveaux matériaux susceptibles de pouvoir concurrencer le graphite en dispersant le silicium dans une matrice carbonée pour former un composite Si/C. Les deux composants sont aptes à insérer et désinsérer facilement le lithium. Le carbone a été choisi en raison de ses propriétés mécaniques intéressantes, sa grande conductivité électronique et sa stabilité lors de l'insertion/désinsertion du lithium.

Tableau 1.2 Volume par atome de métal, d'alliages formés entre différents éléments métalliques et le lithium au niveau de l'anode.⁶²⁻⁶⁴

	Sn	Al	Si
Nombre d'ions Li ⁺ alliés	4,4	2,25	4,4
Volume par atome de métal non-allié (Å ³)	27	16,6	20
Volume par atome de métal allié (Å ³)	96,7	55,7	82,4
Expansion volumique (%)	260	96	380

1.7.2 L'électrolyte

Dans un accumulateur lithium-ion, l'électrolyte liquide (mélange de solvants et de sel de lithium) utilisé doit présenter plusieurs propriétés afin d'assurer un bon fonctionnement. La constante diélectrique (ϵ_r) doit être élevée pour dissocier les paires d'ions du sel de lithium et augmenter ainsi le nombre de porteurs de charge. La conductivité ionique doit être supérieure à $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ de -20 à +60 °C, afin de minimiser la résistance interne et ainsi diminuer la chute ohmique. Le nombre de transport de l'ion Li^+ doit être le plus proche possible de l'unité afin de limiter les gradients de concentration. La viscosité doit être faible pour faciliter la mobilité des ions. La stabilité électrochimique dans le domaine de potentiel des électrodes doit être grande, par exemple entre 0 et 4,5 V vs Li^+/Li , afin d'éviter la décomposition de l'électrolyte lors du cyclage. La stabilité thermique doit être bonne sur une large gamme de température (faible température de cristallisation et température d'ébullition élevée). La capacité à former une couche de passivation doit être de bonne qualité pour éviter l'exfoliation du carbone. La résistance à l'oxydation des autres composants de l'accumulateur, tels que les liants, séparateurs, matériaux d'électrodes et de scellage, doit être grande. La manipulation (électrolyte peu volatile, peu inflammable et faiblement toxique) doit être grandement sécuritaire. Enfin, le coût doit être faible.

1.7.3 Les solvants organiques

De nombreux solvants organiques polaires et aprotiques permettant de solubiliser les sels de lithium et de limiter la réactivité de l'électrolyte ont été étudiés, parmi lesquels on trouve la γ -butyrolactone (γ -BL), le 1,2 diméthoxyéthane (DME), le carbonate de propylène (PC), le carbonate d'éthylène (EC), le carbonate de diméthyle (DMC), le carbonate de diéthyle (DEC), le diéthoxyéthane (DEE), le dioxolane (DN), le 1,3-dioxolane (DN), le tétrahydrofurane (THF), l'acétonitrile

(AN), le N,N-diméthyle formamide (DMF) et le diméthyle sulfoxyde (DMSO). Le Tableau 3 résume les propriétés physico-chimiques de quelques solvants utilisés dans les piles rechargeables au lithium.

Actuellement, les accumulateurs au lithium commercialisés contiennent principalement un électrolyte formé d'un sel de lithium dissous dans un mélange de solvants organiques. Le PC, par exemple, possède une constante diélectrique élevée (64,4), mais ce solvant est très visqueux (2,53 cP) à cause des fortes interactions intermoléculaires, alors que le DMC et le DEC ont une très faible constante diélectrique (3,12 et 2,82) ainsi qu'une faible viscosité (0,59 cP et 0,75 cP). D'autre part, EC possède une constante diélectrique très élevée (89,6) et une viscosité de 1,86 cP à 40 °C. Des mélanges de ces différents solvants (PC+DEC, EC+DMC) sont donc caractérisés par une constante diélectrique élevée pour dissocier les sels, avec une faible viscosité pour faciliter la mobilité des ions Li^+ . Ainsi, ces mélanges de solvants sont souvent employés dans les piles rechargeables au lithium parce qu'ils permettent d'améliorer les propriétés des solutions électrolytiques.⁶⁵

Tableau 1.3 Propriétés physico-chimiques de principaux solvants organiques utilisés dans les accumulateurs au lithium à 25 °C.⁶⁶⁻⁶⁸

Solvant	Densité (g cm ⁻³)	T de fusion (°C)	T d'ébullition (°C)	Viscosité (cP)	Constante diélectrique
γ-BL	1,13	-43	206	1,75	39
DME	0,866	-58	85	0,455	7,2
PC	1,198	-49	240	2,53	64,4
EC	1,322	39,4	248	1,86	89,6 à 40°C
				à 40°C	
DMC	1,071	3	91	0,59	3,12
DEC	0,98	-43	126	0,75	2,82
DEE	0,842	116,2	121	0,65	5,1
DN	1,06	-95	78	0,58	6,79
THF	0,88	-108,5	65	0,46	7,39
				à 30°C	
AN	0,776	-45,7	82	0,34	38
DMF	0,944	-61	158	0,79	36,1
DMSO	1,095	18,6	189	1,99	46,5

1.7.4 Les sels de lithium

Actuellement, il existe sur le marché différents types de sels de lithium comportant le cation Li^+ et des anions monovalents afin de maintenir un haut degré de dissociation du sel suivi d'une meilleure mobilité de l'ion.⁶⁶ Parmi les sels de lithium les plus utilisés, on note LiAsF_6 , LiPF_6 , LiCF_3SO_3 , LiTFSI , LiBF_4 et LiClO_4 ⁶⁹⁻⁷⁰. L'hexafluoroarsenate de lithium (LiAsF_6) se caractérise par une bonne conductivité ionique, mais il n'est pas stable thermiquement et présente une forte toxicité. Le triflate de lithium (LiCF_3SO_3), pour sa part, se caractérise par une bonne stabilité thermique, mais sa conductivité est plus faible et il est corrosif vis-à-vis du collecteur de courant en aluminium⁷¹. Le bis-trifluorométhanesulfonylimidure de lithium (LiTFSI) est un relativement bon conducteur, peu toxique. Cependant, il est cher et corrosif vis-à-vis du collecteur de courant.⁷¹ Le tétrafluoroborate de lithium (LiBF_4) se caractérise par sa toxicité, son faible coût et une conductivité plus faible que les autres sels en solution, en plus d'être difficile à purifier. Le perchlorate de lithium (LiClO_4) est peu coûteux et présente une bonne stabilité. L'hexafluorophosphate de lithium (LiPF_6) est le sel de lithium le plus adapté à l'accumulateur lithium-ion⁷²⁻⁷³ car il présente une bonne conductivité ionique dans la plupart des solvants utilisés, une bonne stabilité électrochimique et une faible toxicité, bien qu'il soit thermiquement instable⁷⁴⁻⁷⁵ (il se décompose pour donner LiF et PF_5 , en présence d'eau, et peut former de l'acide fluorhydrique, HF ⁷⁵⁻⁷⁶).

1.7.5 Le séparateur

Les séparateurs sont des films poreux utilisés uniquement lorsque l'électrolyte est liquide. Ils permettent d'assurer la séparation physique entre les électrodes pour éviter le court-circuit tout en assurant la conductivité ionique via l'électrolyte, nécessaire au fonctionnement de l'accumulateur. Les séparateurs commerciaux les plus utilisés actuellement dans les accumulateurs Li-ion sont à base de polyoléfines,

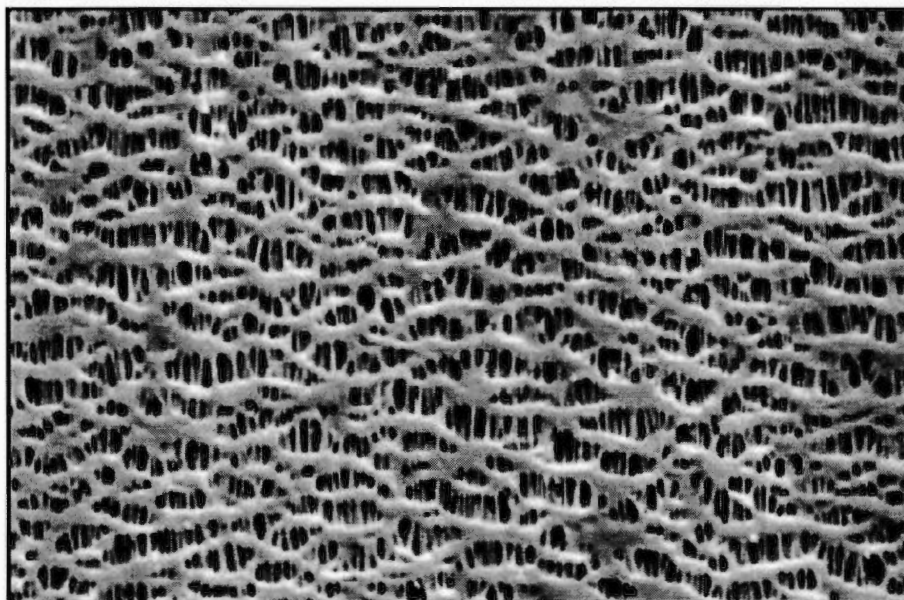


Figure 1.8 Morphologie d'un séparateur Celgard en polypropylène. Grossissement: x20000.⁷⁷

polyéthylène ou polypropylène. La Figure 1.8 présente la morphologie d'un séparateur de marque Celgard en polypropylène utilisé dans le cas d'un accumulateur contenant un électrolyte liquide.

1.8 L'électrode positive

Dans un accumulateur lithium-ion, le matériau actif de l'électrode positive doit présenter plusieurs propriétés afin d'assurer un bon fonctionnement. Tout d'abord, ce matériau doit pouvoir stocker une grande quantité de lithium pour augmenter la capacité spécifique de l'accumulateur. Il doit permettre d'insérer et de désinsérer réversiblement le lithium avec un minimum de changement de structure afin d'assurer

une longue durée de vie et une haute efficacité coulombique et énergétique. Pour que ces deux phénomènes seront effectués rapidement, la conductivité électronique et la diffusion des ions lithium dans ce matériau doivent être élevées afin de diminuer la résistance interne de l'accumulateur. La différence de potentiel au niveau de la cathode doit être bien supérieure à celle de l'anode afin d'avoir un accumulateur de haute tension et de haute densité d'énergie. Ce matériau doit être stable chimiquement et électrochimiquement vis-à-vis de l'électrolyte. Enfin, pour des raisons de commercialisation, le matériau d'électrode positive doit être sécuritaire, non-toxique, de faible coût et facile à manipuler.

Les matériaux de cathode les plus étudiés peuvent être classés, selon leur structure, en différentes familles constituées principalement des oxydes de métaux de structure lamellaire LiMO_2 , des oxydes de métaux de structure spinelle LiM_2O_4 et des olivines de structure polyanionique LiMPO_4 avec $\text{M} = \text{Mn, Fe, Co, Ni}$.

1.8.1 Les matériaux de structure lamellaire

Dans les électrodes positives d'accumulateurs Li-ion, les matériaux d'insertion du lithium actuellement utilisés sont essentiellement des oxydes de métaux de structure lamellaire, notamment LiCoO_2 , $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ et $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ ⁷⁸. Ces matériaux polysubstitués, dérivant de LiNiO_2 , de LiCoO_2 ou de LiMnO_2 , permettent de renforcer le caractère lamellaire de la structure en réduisant le taux d'ions nickel présents dans l'espace interfeuille de la cathode, de diminuer le problème de coût et de toxicité qui sont liés à l'élément cobalt, et d'améliorer simultanément la stabilité thermique à l'état chargé et les performances électrochimiques de l'électrode. Ces matériaux actifs présentent des meilleures performances techniques (capacité, énergie, puissance et durée de vie) reliées à leur haute tension (entre 4 et 5 V par rapport au lithium). Toutes ces structures lamellaires

sont organisées en feuillets bidimensionnels, entre lesquels les ions Li^+ s'intercalent de façon réversible en deux dimensions. D'autre part, l'instabilité thermodynamique des oxydes de métaux de transition LiMO_2 de la phase totalement délithiée, vis-à-vis de l'électrolyte utilisé à haute température, entraîne une possible perte d'oxygène dès $180\text{ }^\circ\text{C}^{79}$. L'oxygène ainsi libéré réagit exothermiquement avec les différents composants de l'électrolyte, provoquant ainsi une inflammation du solvant et une explosion de la batterie (problèmes de sécurité intrinsèque).

1.8.2 Les matériaux de structure spinelle

Parmi les matériaux d'électrode positive prometteurs, notons les matériaux de structure spinelle telle que LiMn_2O_4 . En effet, la plus grande abondance naturelle du manganèse, son faible coût et sa plus faible toxicité permettent d'éliminer les problèmes de coût et de toxicité liés à l'utilisation du cobalt et du nickel dans les autres composés⁸⁰.

La structure spinelle est constituée de tunnels dans lesquels les ions Li^+ diffusent rapidement. Bien que ce type de matériau soit stable à température ambiante et possède certains avantages par rapport aux autres, l'inconvénient majeur réside dans le fait que les dispositifs le contenant présentent une capacité spécifique relativement faible, de l'ordre de 120 mAh g^{-1} , qui diminue au cours du cyclage à température élevée⁸¹. Cette diminution est due aux changements de phase, d'une part⁸², et à la dissolution progressive de l'oxyde de manganèse dans l'électrolyte à $55\text{ }^\circ\text{C}$ d'autre part⁸³. Une perte de capacité rapide aboutit ainsi à la réduction de la durée de vie de l'accumulateur.

Pour pallier à la perte de la capacité de LiMn_2O_4 observée, des efforts intensifs ont été consacrés sur la substitution des ions manganèse afin d'obtenir une spinelle de type $\text{LiMn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Ni}, \text{Ti}, \text{Fe}, \text{Al} \dots$)⁸⁴. Ces matériaux d'électrode positive sont capables de délivrer des tensions élevées et d'obtenir des énergies massiques et volumiques très intéressantes⁸⁵⁻⁸⁹. Par exemple, le matériau $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ permet de délivrer une capacité théorique spécifique de $146,7 \text{ mAh g}^{-1}$ dans une plage de tension comprise entre 4,7 et 4,75 V vs. Li^+/Li due à l'oxydation du nickel⁹⁰.

1.8.3 Les matériaux de structure olivine: LiMXO_4

Durant la dernière décennie, les recherches ont été orientées massivement vers les matériaux d'électrode positive de type olivine LiMXO_4 proposés par Phadi *et al.*⁹¹ en remplaçant l'anion O^{2-} dans l'oxyde lamellaire par un anion XO_4^{n-} dans une structure à charpente polyanionique. Ces matériaux de structures tridimensionnelles sont constitués de tétraèdres XO_4^{n-} et de polyèdres MO_6 , tel que M représente un métal de transition ou un mélange de métaux de transition à l'état d'oxydation II (Mn, Fe, Co, Ni), et X est un élément tel que B, Al, Si, P, S, Ge, As, Mo ou W. Parmi les structures polyanioniques les plus étudiés, mentionnons les composés à base de fer ayant une structure olivine. Parmi ces matériaux, LiFePO_4 (connu sous le nom de triphylite) possède de nombreux avantages. Ce matériau est peu coûteux grâce à l'abondance de l'élément fer comparé au cobalt, non-toxique, et possède une bonne stabilité chimique et thermique dans les électrolytes conventionnels. Son aptitude à insérer et désinsérer réversiblement les ions Li^+ à un potentiel de 3,45 V vs Li^+/Li , avec une capacité spécifique théorique élevée de 170 mAh g^{-1} et une densité d'énergie massique théorique de 580 Wh kg^{-1} , produit un gain majeur au niveau de la sécurité de la pile avec une très faible autodécharge et une bonne durée de vie⁹¹⁻⁹⁴. Afin d'augmenter le potentiel moyen du système LiFePO_4 , d'autres matériaux de la famille

des olivines contenant des métaux de transition différents, tels que LiMnPO_4 ⁹⁵, LiCoPO_4 ⁹⁶ et LiNiPO_4 ⁹⁷, ont été étudiés. Ces matériaux présentent des potentiels de travail plus élevés que LiFePO_4 , soit 4,1 V, 4,8 V et 5 V vs. Li^+/Li , respectivement. En revanche, l'intérêt des matériaux LiCoPO_4 et LiNiPO_4 est limité en raison de l'instabilité des électrolytes à haut potentiel et l'inconvénient majeur de LiMnPO_4 réside dans le fait que ce composé est un isolant électrique et reste instable à l'état chargé⁹⁸⁻⁹⁹. Ainsi, LiMnPO_4 subit de fortes contraintes structurales lors de la charge avec une forte déformation du site octaédrique des ions Mn^{3+} , due à l'effet Jahn-Teller¹⁰⁰. C'est pour cela que plusieurs groupes de recherche ont ensuite démontré que des substitutions partielles du fer par le manganèse permettent d'améliorer les performances de ces matériaux^{93,101-105}. Ainsi, l'intérêt s'est porté sur les matériaux de type $\text{LiFe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4$ qui permettent de combiner à la fois la bonne cyclabilité et la capacité réversible élevée de LiFePO_4 , au potentiel élevé de LiMnPO_4 .

1.9 Phosphate de fer lithié: LiFePO_4

1.9.1 Structure de LiFePO_4

Padhi *et al.*⁹¹ ont démontré que la présence de tétraèdres XO_4 (avec $\text{X} = \text{P}, \text{S}, \text{As}, \text{Mo}, \text{W}$), dans une structure polyanionique, stabilise le métal de transition qui possède un potentiel plus positif. Ainsi, la triphylite LiFePO_4 cristallise dans le système orthorhombique de type olivine (groupe d'espace $Pnma$).

D'un point de vue structural, LiFePO_4 comprend des groupements LiO_6 et FeO_6 occupant des sites octaédriques et des groupements polyanioniques PO_4 dans un site tétraédrique. Les atomes de lithium occupent les positions 4a (site nommé M1) et les atomes de fer les positions 4c (site nommé M2). D'autre part, les atomes de phosphore et d'oxygène occupent respectivement les positions 4c et 8d dont

l'oxygène est fortement lié au phosphore, ce qui le rend stable dans la plupart des électrolytes organiques utilisés. Chaque octaèdre FeO_6 est connecté par les sommets à quatre autres octaèdres FeO_6 et également à quatre tétraèdres PO_4 , l'un relié par une arête et les autres par des sommets, ce qui limite la conductivité électronique du composé.

Des études théoriques, effectuées par Morgan *et al.*⁸⁹ et Islam *et al.*⁹⁰, ont démontré qu'il n'y a qu'une seule direction privilégiée pour la diffusion des ions lithium en sites octaédriques, dans laquelle ces ions peuvent se déplacer uniquement dans des tunnels parallèles à la direction de l'axe b , comme illustré à la Figure 1.9.

D'autre part, d'autres études sur la structure de LiFePO_4 montrent que la diffusion unidimensionnelle des ions lithium le long de l'axe b ne se fait pas de façon linéaire mais plutôt de façon courbée, comme illustré à la Figure 1.9.¹⁰⁶⁻¹⁰⁷

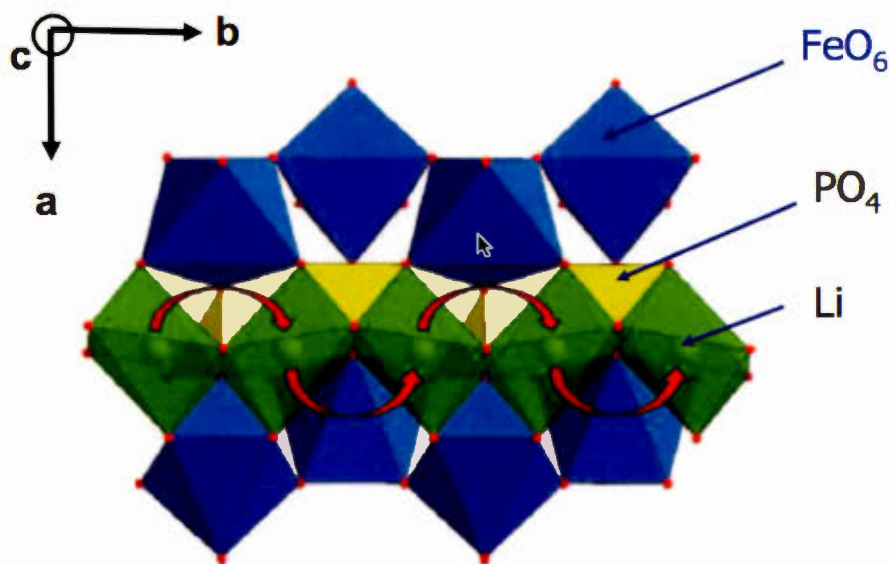


Figure 1.9 Diffusion des ions lithium dans la structure de LiFePO_4 de façon courbée (les flèches rouges).¹⁰⁶

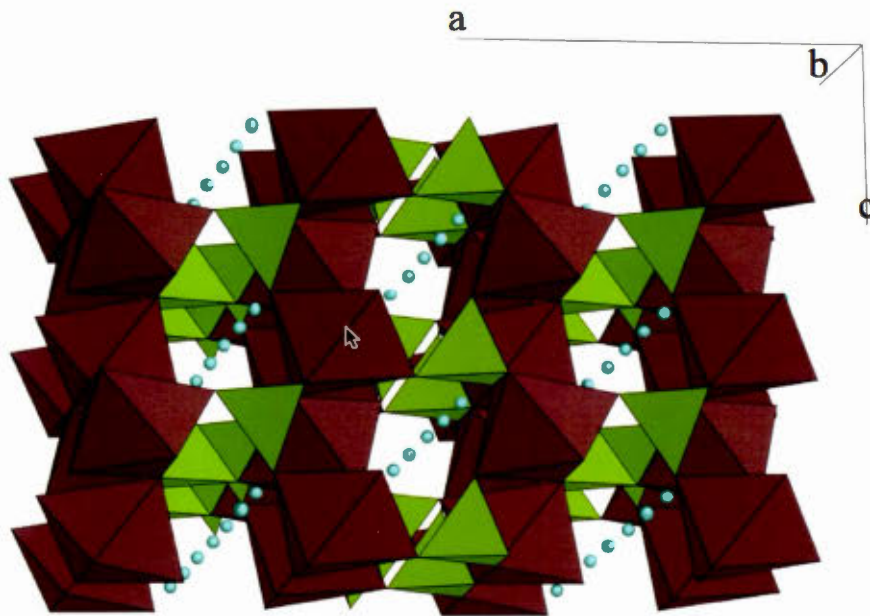


Figure 1.9 Diffusion des ions lithium dans la structure de LiFePO_4 (bleu: lithium; marron: octaèdre FeO_6 et vert: tétraèdre PO_4).¹⁰⁸

1.9.2 Mécanisme d'insertion et de désinsertion des cations Li^+

Dans la structure olivine de LiFePO_4 , lors de l'extraction complète du Li, les ions Fe^{2+} sont oxydés en Fe^{3+} , entraînant ainsi la formation de FePO_4 . Des changements importants au niveau de la distance des liaisons covalentes Fe-O et O-O dans le site FeO_6 octaédrique mènent à une déformation coopérative de structure. Ces déformations ont également un impact très important sur la conductivité électronique. En effet, lorsqu'un ion Fe^{3+} est localisé dans la structure de LiFePO_4 (ou réciproquement un ion Fe^{2+} à l'intérieur de FePO_4), un petit polaron se forme.¹⁰⁸ Maxisch *et al.*¹⁰⁹ ont montré qu'il existe un fort couplage de ce petit polaron avec la lacune de lithium la plus proche. Cela augmente l'énergie d'activation nécessaire

pour le transfert de ces polarons en raison de la difficulté due au transfert de lacune de lithium. Afin d'assurer la compensation de charge, les lacunes de lithium doivent demeurer près des ions Fe^{3+} lors du processus de désintercalation du lithium. Par conséquent, la faible densité des porteurs de charge, reliée au fort couplage petit polaron / lacune de lithium, explique la très faible conductivité électronique de LiFePO_4 ¹⁰⁸. Cette faible mobilité électronique affecte la mobilité des ions Li^+ à l'intérieur de la structure considérant qu'ils doivent se déplacer simultanément avec les électrons. Cette opposition à l'avancement des ions au sein de la structure pénalise la cyclabilité du matériau de cathode.

L'insertion et la désinsertion du lithium au sein de la structure LiFePO_4 se font selon un processus majoritairement biphasé, entre une phase fortement lithiée (LiFePO_4) et une autre faiblement lithiée (FePO_4). En effet, il existe plusieurs approches qui permettent d'expliquer l'origine de ce biphasage au sein des particules. Cependant, le modèle "shrinking core", proposé initialement par Padhi *et al.* ⁹¹ et appuyé par Srinivasan et Newman ¹¹⁰, suppose l'existence d'un cœur ("core") d'une phase (FePO_4) recouverte d'une couche de la seconde phase (LiFePO_4). Le transport des ions Li^+ dans cette dernière conduit au déplacement du front de phase vers le cœur, lors du mécanisme de transfert de charge qui a lieu à l'interface entre les deux phases voisines (lors de la décharge).

Durant la charge, les ions Li^+ sont extraits du LiFePO_4 et les ions Fe^{2+} sont oxydés en Fe^{3+} . Les ions Li^+ sont alors transportés à l'électrode négative par l'électrolyte où ils sont réduits.

Réaction en charge à la cathode



Réaction en décharge à la cathode



La coexistence de ces deux phases est illustrée par la courbe électrochimique de charge/décharge en mode galvanostatique, par la présence d'un plateau de potentiel. Néanmoins, deux petits domaines de solution solide ont été observés par Yamada *et al.*¹¹¹ en début et fin de charge (décharge). Le potentiel de l'ordre de 3,4 V vs. Li^+/Li reste relativement constant et ne varie pas en fonction de la quantité de lithium intercalé. L'insertion et la désinsertion du lithium peuvent induire une simple modification au niveau de la structure hôte du matériau. Cela mène à des paramètres de maille relativement semblables (voir Tableau 4)⁹¹ et, conséquemment, à une faible variation du volume de la maille ($\Delta V/V \approx 6,81\%$) lors du passage d'une structure à l'autre. Cette similarité entre les deux structures maintient ainsi une bonne cohésion de la matière de l'électrode en produisant une très bonne réversibilité au niveau du processus de cyclage.

1.9.3 Limitations

Malgré tous les avantages de LiFePO_4 cités précédemment, ses faibles valeurs de conductivités ionique et électronique, de l'ordre de 10^{-9} - 10^{-10} S cm^{-1} à température ambiante, constituent ses principaux inconvénients⁹¹⁻⁹². Cela limite la cinétique d'insertion et de désinsertion des ions Li^+ à des régimes de charge/décharge relativement faibles et rend difficile son utilisation en pile à température ambiante.

Tableau 1.4 Paramètres de maille de LiFePO_4 et FePO_4 .⁹¹

Paramètre	LiFePO_4	FePO_4
a (Å)	6,008	5,792
b (Å)	10,334	9,821
c (Å)	4,693	4,788
Volume (Å ³)	291,392	272,357

Padhi *et al.*⁹¹ ont suggéré que la différence entre les capacités théorique (170 mAh g⁻¹) et pratique est due à un phénomène de diffusion limite lié au processus d'insertion et de désinsertion du Li par le volume relativement petit dans le cas de la triphylite. Cela explique l'origine du problème de ce type de matériau au cours des cycles de charge/décharge du point de vue des conductivités ioniques à température ambiante. Afin de résoudre ce problème, de nombreux travaux ont été effectués dans le but d'établir la relation entre la structure du matériau et ses propriétés de transports électronique et ionique. Pour cette raison, les moyens développés pour l'amélioration des propriétés électrochimiques seront présentés dans les prochaines sections.

1.10 Augmentation des conductivités électrique et ionique de LiFePO_4

Dans le matériau d'électrode LiFePO_4 , les conductivités électronique et ionique sont étroitement liées; le déplacement des électrons est indissociable de celui des ions Li^+ . Pour cette raison, il est nécessaire d'avoir une bonne conductivité mixte: ionique et électronique. Pour remédier aux problèmes liés à la limitation électronique, plusieurs solutions ont été envisagées, parmi lesquelles:

1. Le dopage de LiFePO_4 avec des cations supervalents.
2. L'ajout de carbone aux particules de LiFePO_4 ⁹² après la synthèse, ou le revêtement des particules par une couche de carbone ou de polymère conducteur (le coating)^{94,112} durant la synthèse.

Pour augmenter la conductivité ionique, la solution pourrait passer par la diminution de la taille des particules à l'échelle nanométrique⁹³, entraînant une amélioration de la migration (variation du gradient de potentiel) et de la diffusion (variation du gradient de concentration) des ions Li^+ .

1.10.1 Dopage avec des cations supervalents

La conductivité électronique peut être accrue par dopage de LiFePO_4 avec des cations supervalents. Chung *et al.*¹¹³ ont confirmé que la substitution d'une faible proportion du fer par des cations supervalents, tels que Nb^{5+} , Ti^{4+} ou W^{6+} , produit des composés qui présentent des propriétés de conduction électronique parfois très impressionnantes. Par la suite, de nombreux travaux ont été envisagés sur LiFePO_4 dopé avec divers cations supervalents comme V^{5+} ¹¹³⁻¹¹⁵, Ti^{4+} ¹¹⁶⁻¹¹⁸, Cr^{3+} ¹¹⁹, Al^{3+} ¹²⁰⁻¹²², Nb^{5+} ¹²³⁻¹²⁴, Zn^{2+} ¹²⁵, Mg^{2+} ¹²⁶⁻¹²⁸, Mo^{6+} ¹²⁹, La^{3+} ¹³⁰ ou avec des anions tels que F^- ¹³¹ et Cl^- ¹³².

Chung *et al.*¹¹³ ont supposé que le cation dopant se localise sur le site M1 du Li en créant ainsi des lacunes supplémentaires de Li, ce qui permet d'augmenter la conductivité électronique de LiFePO_4 de deux à huit ordres de grandeur. Le site M1 occupé par ces cations dopants a été bien identifié par Wagemaker *et al.*¹³³ par diffraction des rayons X et diffraction de neutrons. Ils ont signalé qu'il existe une limite de solubilité de 3% pour une substitution des cations de fer.

En revanche, quelques années plus tard, les études effectuées par Fisher *et al.*¹³⁴ montrent que le cation dopant qui se trouve dans le site M1 du lithium ou le site M2 du fer est très énergétiquement défavorable. La localisation du dopant sur le site M1 du Li aurait plutôt l'effet de ralentir la diffusion des cations Li^+ , ce qui défavorise l'amélioration de la conductivité électronique du LiFePO_4 . En bref, la réalité du dopage du fer par un cation polyvalent est extrêmement contestée ; il est possible, avec un certain taux de substitution, d'améliorer la conductivité électronique mais les résultats électrochimiques restent relativement moins performants. Il sera donc mieux de compter sur des améliorations plus évidentes.

1.10.2 Le coating

L'amélioration des performances électrochimiques des accumulateurs au lithium est obtenue en partie par l'enrobage des particules de matériau actif par du carbone. Ce revêtement a pour rôle d'inhiber la croissance des particules et améliorer considérablement les propriétés conductrices du matériau. Les travaux menés par Ravet *et al.*^{94,135} ont montré que l'amélioration des propriétés de transport électronique de LiFePO_4 pouvait généralement se faire par l'ajout d'un agent conducteur à la surface des particules.

Afin d'élaborer le revêtement de carbone à la surface des matériaux (le coating) et l'obtention de C- LiFePO_4 , deux moyens ont été explorés:

1. Ajout et mélange intime du précurseur carboné avec le matériau LiFePO_4 après la synthèse^{91,94,136-137}.
2. Ajout d'un précurseur carboné au début de la synthèse. Le revêtement est obtenu par la décomposition de ce précurseur lors du traitement thermique des particules de LiFePO_4 . Pour cela, plusieurs types de composés organiques peuvent être utilisés comme précurseurs carbonés, entre autres le sucrose¹³⁷⁻¹³⁹, le résorcinol¹³⁹⁻¹⁴⁰ et la cellulose^{138,141}. Il est possible aussi d'utiliser comme précurseur une source de carbone utilisée lors de la synthèse, comme des acétates ou oxalates de fer ou de lithium^{138,142-143}.

Plusieurs propriétés du LiFePO_4 sont influencées par l'enrobage par le carbone:

1. La quantité de carbone utilisée pour le revêtement¹⁴⁴⁻¹⁴⁵: pour cela, il existe un optimum à atteindre au niveau de l'enrobage des grains de LiFePO_4 . En effet, dans les accumulateurs au Li, le déplacement des électrons est indissociable de celui des ions Li^+ ; pour cette raison, il faut que le nombre de transport des électrons soit près de celui des ions Li^+ . Si on augmente le carbone de façon exagérée, dans ce cas, la faible diffusivité des ions Li^+ freine l'avancement des électrons. D'autre part, le taux de carbone doit être choisi de manière à favoriser une bonne capacité réversible tout en ne perdant pas de matériau actif qui diminuerait la densité d'énergie volumique^{137,140}. Si la quantité de carbone dépasse la valeur optimale, la capacité de décharge du matériau diminue. Ceci est dû à une mauvaise diffusion des ions Li^+ à

travers les couches de carbone au cours de l'insertion et de la désinsertion de ces ions. De plus, si la couche de carbone est très épaisse, la polarisation est plus forte et par conséquent la cyclabilité de la batterie est mauvaise. En revanche, si la quantité de carbone est inférieure à la quantité optimale, l'électrode positive contenant ces matériaux présente une capacité de charge/décharge plus faible en raison de sa faible conductivité électrique.

2. Le degré de graphitisation¹⁴⁶⁻¹⁴⁷, lié à la source de carbone utilisée et à la température du traitement thermique subi¹⁴⁷⁻¹⁴⁹ : le type de carbone affecte de façon très importante la conductivité de LiFePO_4 car le carbone de type graphite ordonné sp^2 est plus conducteur et efficace que le carbone désordonné sp^3 ¹⁵⁰.
3. La morphologie des particules^{151,152} : l'ajout d'un précurseur carboné pendant la synthèse empêche la croissance cristalline et conduit à la formation de petites particules. En effet, la répartition du revêtement à la surface des particules¹⁵³ permet d'éviter la coalescence des grains au moment du traitement thermique pour ainsi obtenir de plus petites particules avec une distribution de taille homogène.

Un pas important a été réalisé par Julien *et al.*¹⁵⁴ sur la base d'études de l'enrobage des grains de LiFePO_4 par du carbone, par microscopie électronique à transmission et des mesures de magnétisme. Ces auteurs ont confirmé que le revêtement des particules aurait aussi pour rôle de diminuer le désordre pouvant exister en surface des particules¹⁵⁵, le rendant ainsi meilleur conducteur électronique. Cette confirmation est également reprise par Wang *et al.*¹⁵⁶ et Hu *et al.*¹⁵⁷ qui

proposent que lors du traitement thermique, la formation du revêtement de carbone empêche l'oxydation en surface des cations Fe^{2+} en cations Fe^{3+} .

En bref, Les paramètres définissant la qualité d'un coating de carbone sont : la quantité de carbone utilisé pour le recouvrement, le degré de graphitisation, la morphologie et la répartition du coating à la surface des particules. Pour ces raisons, le revêtement de carbone de type graphitique doit être uniforme, de 2 à 3 nm d'épaisseur, et ne représenter que 1 à 3% de la masse totale du matériau¹⁵⁸⁻¹⁵⁹. La littérature montre clairement que la formation du revêtement carboné en cours de synthèse est plus efficace. Le graphite déposé à la surface des particules forme une couche fine et poreuse qui permet aux ions Li^+ de pénétrer la particule sans forte résistance. Cette technique permet ainsi d'améliorer les propriétés conductrices du matériau LiFePO_4 , d'empêcher la coalescence des grains et d'obtenir des nanoparticules de taille homogène.

Dans une forme plus optimisée, Yamada *et al.*⁹³ ont suggéré que la diminution de la dimension des particules à une échelle nanométrique, est une façon efficace de surmonter les problèmes de limitation de diffusion en diminuant les chemins de diffusion du lithium et augmentant ainsi le contact électrique entre les particules.

En plus, le taux de diffusion des ions Li^+ , au cours des processus d'intercalation/désintercalation au niveau de l'interface $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$, augmente avec la surface spécifique de la particule (le rapport surface/volume de chacun des grains). Pour cela, leur étude a été principalement développée pour l'obtention de morphologies déterminées des particules nanométriques extrêmement fines pour éviter la perte de capacité à une densité de courant élevée.

1.11 Les méthodes de synthèse de LiFePO_4

Afin d'améliorer et d'optimiser le matériau LiFePO_4 et de le rendre utilisable à température ambiante, les recherches ont permis de développer plusieurs méthodes de synthèse qui répondent aux conditions fondamentales décrites précédemment. Ces méthodes sont basées sur deux modes de synthèse dont la réaction chimique se produit à l'état tout solide^{91,93,113,160} ou par passage en solution en opérant sur les réactifs initiaux et/ou les conditions opératoires. La méthode de synthèse en solution permet de maîtriser la morphologie et la taille des particules. Elle peut être réalisée par différentes voies (pulvérisation réactive¹⁶¹⁻¹⁶², co-precipitation¹⁶³⁻¹⁶⁶, sol-gel¹⁶⁷⁻¹⁷⁰, hydrothermale^{139,171-175} et chauffage par micro-ondes¹⁷⁶).

1.11.1 Synthèse par voie solide^{91,93}

La méthode de synthèse par voie solide est la méthode la plus conventionnelle, elle repose sur des réactifs exclusivement à l'état solide. Cette méthode est effectuée en trois étapes successives. La première étape consiste à mélanger les précurseurs formés d'un composé lithié comme l'hydroxyde ou le carbonate de lithium, de phosphate d'ammonium utilisé comme source de phosphore et d'acétate ou d'oxalate ferreux. Les quantités stœchiométriques de ces composés sont broyées et chauffées à des températures comprises entre 300 et 400 °C sous atmosphère inerte. Suite à ce premier traitement thermique, les poudres sont broyées de manière homogène pour contrôler la morphologie ainsi que l'agglomération des particules. Finalement, les produits broyés subissent un recuit à 800 °C pendant 24 heures, avant d'être refroidis lentement à la température ambiante. Ces matériaux sont ensuite mélangés avec le noir d'acétylène et le polytétrafluoroéthylène (PTFE), dans un rapport massique 70:25:5 ou 80:15:5, et appliqués sur un feuillard d'aluminium et séchés à 140 °C pendant 2 heures. Cela permet de former la cathode d'une pile comportant une anode

en lithium métallique et un électrolyte constitué de LiClO_4 dissous dans un mélange de solvants à base de PC et de DME.

Cette méthode de synthèse a été rapportée pour la première fois par Phadhi *et al.*⁹¹ qui ont utilisé Fe_2O_3 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ et Li_2CO_3 comme précurseurs. Le produit final, recuit à 800 °C pendant 4 h, mène à une capacité spécifique de la pile de 100-110 mAh g^{-1} à une densité de courant de 0.05 mA cm^{-2} . Yamada *et al.*⁹³ ont pour leur part utilisé les précurseurs $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ et Li_2CO_3 qui ont été dispersés dans l'acétone puis décomposés à 320°C pendant 10 h afin d'expulser les gaz obtenus. Le produit ainsi formé est broyé puis recuit entre 400 et 800 °C pendant 24 h sous atmosphère inerte. La capacité spécifique de LiFePO_4 ainsi synthétisé est de 162 mAh g^{-1} à une densité de courant de 0,1 mA cm^{-2} .

La synthèse par voie solide comporte de nombreux problèmes liés à une durée de traitement thermique extrêmement élevée qui dépasse les 24 heures. Le LiFePO_4 doit présenter un rapport stoechiométrique Li/Fe le plus proche possible de 1 et le fer doit être présent dans l'état d'oxydation le moins stable (Fe^{2+}), avec le moins d'ions ferriques possible. Or, ce type de synthèse mène à des produits finaux présentant une teneur en Fe^{3+} élevée indésirable pour les accumulateurs au lithium. En conséquence, cette synthèse par voie solide est extrêmement coûteuse en énergie, et elle utilise des gaz généralement inertes de très haute pureté pour minimiser la présence de Fe^{3+} .

1.11.2 Synthèse par voie hydrothermale ou solvothermale^{171,173}

Dans ce procédé, les précurseurs sont dissous dans l'eau ou dans un solvant organique, puis scellés dans un autoclave maintenu à haute température et haute pression. Cette méthode de synthèse est rapide, peu coûteuse, nécessite un traitement

thermique relativement bas pour le revêtement de carbone et permet de contrôler la morphologie des particules. Elle est facilement industrialisable en produisant des lots homogènes conséquents (quelques dizaines de kilogrammes).

Cette synthèse a été rapportée par Yang *et al.*¹⁷¹ qui ont utilisé la réaction entre le phosphate de fer(II) ($\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$) et le phosphate de lithium (Li_3PO_4) selon l'équation suivante:



Dans un premier temps, un mélange formé de $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, LiOH et FeSO_4 est effectué à température ambiante pour obtenir un précipité bleu-vert de phosphate de fer(II) dans un rapport $\text{Fe}/\text{PO}_4 = 3/2$. Dans un deuxième temps, le phosphate de fer(II) fraîchement obtenu et le phosphate de lithium dans un rapport $\text{Li}/\text{Fe}/\text{PO}_4 = 1/1/1$ sont introduits dans un réacteur muni d'un dispositif d'agitation, d'un four et d'un serpentin de refroidissement en ajoutant de l'eau désionisée. Le réacteur est fermé hermétiquement, puis chauffé sous agitation à 220 °C (20 bars environ) pendant 3 heures. Après la réaction, un précipité brun est récupéré par centrifugation, rincé à l'eau désionisée jusqu'à l'obtention d'un effluent non-coloré, puis séché dans un dessiccateur sous vide.

L'enrobage des particules de LiFePO_4 est réalisé en mélangeant le composé obtenu avec de l'amidon par activation mécanique pendant 15 heures. Le mélange activé est alors recuit à 600 °C sous atmosphère inerte pendant 15 minutes, pour permettre la formation d'une couche conductrice de carbone par dégradation thermique de l'amidon. Les caractérisations physico-chimiques de LiFePO_4 , préparé par synthèse hydrothermale, montrent toujours la présence d'une phase amorphe

parasite contenant du fer(III). La spectroscopie Mössbauer confirme l'obtention de plus de 20 % de fer(III) due à l'oxydation partielle du phosphate de fer(II), $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$, utilisé comme réactif. Les résultats de diffraction des rayons-X montrent que près de 7% de Fe(III) sont sur un site cristallographique de lithium. Cela provoque un désordre au niveau de la structure qui limite la diffusion du lithium le long des tunnels cristallographiques, en diminuant ainsi la capacité de l'accumulateur. Cela demande par la suite un agent réducteur du fer(III) en effectuant un autre recuit sous atmosphère réductrice ($\text{Ar} + \text{H}_2$) dans un mélange de CO/CO_2 pour permettre d'obtenir une pression partielle d'oxygène contrôlée. Ces conditions consistent à réduire le groupement phosphate contenant le fer(III) en phosphure Fe_2P par le dihydrogène.

Cette voie de synthèse conduit généralement à des tailles de particule assez importantes (de l'ordre du μm), ce qui pourrait être défavorable lors des processus de charge et de décharge du matériau. La capacité spécifique de LiFePO_4 ainsi synthétisé est de 100 mAh g^{-1} à une densité de courant de $0,14 \text{ mA cm}^{-2}$. Par la suite, en utilisant le même type de voie, Ni *et al.*¹⁷⁷ ont montré que l'ajout de l'acide ascorbique dans un bain à 230°C pendant 30 min suivi d'un traitement thermique à 600°C pendant 1 h permet d'améliorer considérablement l'ordre cristallographique des cations en produisant une capacité spécifique plus intéressante de 162 mAh g^{-1} à un régime de C/10.

1.11.3 Synthèse par co-précipitation¹⁶⁴⁻¹⁶⁵

Afin de limiter la croissance des particules et favoriser le mélange des éléments précurseurs, une autre voie de synthèse a été mise en œuvre en effectuant un mélange des réactifs au niveau moléculaire, au sein d'une solution aqueuse.

Tout d'abord, FeSO_4 (1 éq) est ajouté à une solution formée de LiH_2PO_4 (1 éq) et de LiOH (9 éq) dans un milieu d'acide nitrique, HNO_3 . Les concentrations des différentes espèces sont $\sum [\text{Fe(II)}] = 0,1 \text{ M}$; $\sum [\text{PO}_4^{3-}] = 0,1 \text{ M}$ et $\sum [\text{Li}^+] = 1 \text{ M}$. L'addition de NaOH 4 M rend le milieu progressivement basique jusqu'à un pH proche de 9, afin d'observer la co-précipitation des phosphates de fer et de lithium. Le précipité est alors centrifugé et rincé plusieurs fois à l'eau distillée jusqu'à obtenir un pH neutre. Le gel récupéré est séché dans un dessiccateur sous vide. La phase LiFePO_4 peut être obtenue par un recuit ultérieur de ce mélange à 600°C pendant 15 minutes, sous atmosphère d'argon. Expérimentalement, un recuit sous atmosphère inerte conduit à un mélange des phases LiFePO_4 et $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$. La spectroscopie Mössbauer montre aussi la présence d'une grande quantité de fer(III) (plus que 60%) qui sera réduite ensuite par un recuit sous atmosphère réductrice.

L'enrobage est effectué de la même façon que pour la voie de synthèse hydrothermale, en utilisant l'amidon mélangé par activation mécanique (pendant une nuit), et un recuit à 600°C , sous argon, pendant 15 minutes. Du point de vue morphologique, la taille des particules est inférieure au micron et les grains semblent assez homogènes, de forme plutôt sphérique.

1.11.4 Synthèse par chauffage par micro-ondes

Le traitement thermique conventionnel permet de chauffer les matériaux en partant de la surface extérieure vers la surface intérieure, induisant un chauffage en gradient. En revanche, les micro-ondes de fréquences variées entre 300 MHz et 300 GHz sont une technique qui permet de chauffer les matériaux au niveau moléculaire, ce qui constitue un chauffage uniforme¹⁷⁸.

Huguchi *et al.*¹⁷⁹ ont utilisé cette technique pour préparer le LiFePO_4 en utilisant $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ et Li_2CO_3 comme précurseurs. Ces composés ont

été pesés dans des rapports stoechiométriques et dispersés dans de l'éthanol. Le mélange ainsi obtenu a été séché à 60 °C puis pressé en pastilles, et ensuite placé dans un four à micro-ondes domestique pendant 5 à 20 min sous une atmosphère d'argon. Par ce procédé, les matériaux de cathode LiFePO_4 facilement synthétisés produisent une capacité de décharge initiale de l'ordre de 125 mAh g^{-1} à 60 °C à C/10.

Guo *et al.*¹⁸⁰ ont synthétisé le LiFePO_4 par deux méthodes différentes : une par voie solide et l'autre par chauffage par micro-ondes en utilisant $\text{FePO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ et $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ comme précurseurs. Le glucose a été ensuite ajouté comme source de carbone et agent réducteur. Le mélange ainsi obtenu est placé dans un four à micro-ondes pendant 4 min. A titre de comparaison, le LiFePO_4 synthétisé par voie solide recuit à 650 °C pendant 8 h sous atmosphère Ar/H_2 délivre une capacité spécifique de 140 mAh g^{-1} à 0,1C alors que celui chauffé par les micro-ondes est de 150 mAh g^{-1} à 0,1C.

1.11.5 Synthèse par la méthode sol-gel

Parmi les méthodes les plus couramment utilisées dans le commerce, notons la méthode sol-gel. Celle-ci consiste à dissoudre les précurseurs dans un solvant, éliminer le solvant par séchage suivi d'un chauffage afin d'obtenir un produit pur, homogène et caractérisé par une taille de particule très petite. La synthèse sol-gel de LiFePO_4 a été rapportée par Crose *et al.*¹⁶⁹. Pour cela, les précurseurs $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ et LiOH ont été ajoutés à l'acide ascorbique suivi par l'addition de H_3PO_4 ; l'acide ascorbique favorise la réduction des ions Fe^{3+} possiblement présents en Fe^{2+} . L'ammoniac a ensuite été ajouté à la solution pour ajuster la valeur du pH. Ce procédé est suivi par l'addition de 1% en poids de cuivre sous forme de poudre métallique à la solution. Le cuivre n'a aucune influence sur la structure de LiFePO_4 sauf qu'il favorise la croissance de petites particules et augmente la conductivité du

matériau obtenu. Le gel formé en chauffant la solution à 60 °C est recuit à 350 °C pendant 12 h suivi d'un traitement thermique à 800 °C pendant 24 h sous atmosphère d'azote. Le LiFePO_4 synthétisé mène à une capacité spécifique de 140 mAh g^{-1} à un régime de C/5. En utilisant ce même type de synthèse avec $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, P_2O_5 , $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Li} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et l'acide laurique comme précurseurs, Choi et Kumta¹⁷⁰ ont rapporté des capacités spécifiques de 125 mAh g^{-1} à un régime de 10C et de 157 mAh g^{-1} à 1C. Notons que le traitement thermique du matériau synthétisé a été effectué à 500 °C pendant 5 h. Des tailles nanométriques variant entre 100 et 300 nm ont été atteintes¹⁷⁰.

1.12 Phosphate de manganèse lithié: LiMnPO_4

La demande pressante de batteries à tension supérieure à 3,45 V vs Li^+/Li a suscité les recherches sur la synthèse de LiMnPO_4 . Bien que ce composé d'insertion permette d'atteindre une tension de 4,1 V vs. Li^+/Li , sa conductivité électronique est inférieure à $10^{-10} \text{ S cm}^{-1}$. De plus, plusieurs études montrent une très faible capacité spécifique à des régimes élevés¹⁸¹⁻¹⁸³, ainsi qu'une très faible cyclabilité, liées à une forte distorsion structurale du Mn^{3+} induite par l'effet Jahn-Teller durant la déintercalation du lithium.

Depuis, de nombreuses équipes de par le monde^{105, 184-187} se sont intéressées au dopage de LiMnPO_4 par des cations différents afin d'augmenter sa conductivité électronique. Des résultats positifs au niveau électrochimique ont été rapportés en dopant le LiMnPO_4 par Mg^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} et Cu^{2+} . La substitution du manganèse par l'un de ces cations produit des composés qui présentent des propriétés de conduction électronique parfois impressionnantes dû à une diminution du changement de volume de 9,5 % à 7,8 % entre les phases lithiée et délithiée¹⁸⁵.

1.13 Les phosphates $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ ($0 \leq x < 1$)

Comme nous l'avons vu précédemment, dans le but d'augmenter le potentiel électrochimique moyen de l'accumulateur au lithium, les recherches s'orientent également vers d'autres matériaux d'électrode positive de type olivine, tels que LiMnPO_4 , LiCoPO_4 et LiNiPO_4 , en raison du potentiel électrochimique plus élevé des couples redox impliqués. Ainsi, les couples redox $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$, $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ et $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$ possèdent un potentiel de 4,1 , 4,9 et 5,1 V vs. Li^+/Li , respectivement. En revanche, ces composés ne montrent pas une bonne performance électrochimique en raison de leur conductivité électrique encore plus faible que celle de LiFePO_4 ¹⁸⁸ d'une part, et l'instabilité des solvants organiques utilisés dans les électrolytes avec un potentiel moyen de 4,8 V vs. Li^+/Li d'autre part.

Pour cette raison, l'intérêt s'est également porté sur les matériaux de type mixte $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$. En effet, en substituant les ions de fer par les ions de manganèse, il serait également possible d'augmenter la différence de potentiel de l'accumulateur Li-ion, et donc la densité d'énergie du système reliée à la fois à la bonne cyclabilité et à la capacité réversible élevée de LiFePO_4 au potentiel élevé de LiMnPO_4 . En 1997, Padhi *et al.*⁹¹ ont rapporté pour la première fois la synthèse des composés $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ ($x = 0.25, 0.50, 0.75, 1.0$) par voie solide. Les auteurs ont constaté que la capacité spécifique du matériau diminue rapidement au-delà de $x = 0,75$ (Mn majoritaire). Yamada *et al.*^{93, 189}, qui ont étudié le même système, ont montré que les compositions riches en manganèse ($x > 0,8$) montrent un grand désordre du cation Mn^{3+} . Récemment, Yao *et al.*¹⁹⁰ ont mis au point un nouveau mode de synthèse sol-gel. Les analyses par DRX révèlent que les produits obtenus contiennent plusieurs impuretés telles que Fe_2P , FeP , $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ et $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ qui augmentent progressivement avec la quantité de Mn dans le matériau. D'autre part, le diamètre des particules (2-5 μm) augmente lorsque le taux de Mn est élevé, ce qui se traduit par une dégradation de la capacité spécifique et de la durée de vie des matériaux. La recherche d'une

nouvelle méthode de préparation de ce type de composés est donc nécessaire si l'on veut améliorer la performance des accumulateurs au lithium.

Le Tableau 1.5 récapitule différents types de matériaux synthétisés qui se trouvent dans la littérature avec quelques-uns de leurs résultats.

Tableau 1.5 Comparaison entre quelques matériaux de cathode publiés avec leurs propriétés morphologiques et électrochimiques.

Matériaux synthétisés	Méthode de synthèse	Résultats MEB et MET ^a	Capacités spécifiques (mAh g ⁻¹)
LiFe _x Mn _{1-x} PO ₄ /C (x = 0,25 et 0,45) ¹⁹¹	Sol-gel	50 nm et 10% C (10 nm)	132 (x=0,25) et 62 (x=0,45) à C/10
LiFe _x Mn _{1-x} PO ₄ (x = 0, 0,05 , 0,1 , 0,15 et 0,2) ¹⁹²	Voie solide	1 µm (10 nm de C)	138,3 (x=0,2) à C/10
LiMn _{0,25} Fe _{0,75} PO ₄ ¹⁹³	Voie solide	N.D.	153 à C/20
LiFe _{1-y} Mn _y PO ₄ (0 ≤ y ≤ 1) ¹⁹⁴	Voie solide (AM et RCT) ^b	150–200 nm et 5% C (2 nm)	162, 140, 138, 112,5 , 70 et 25 à C/10 pour y = 0, 0,1, 0,25, 0,5, 0,75 et 1
LiFe _{0,5} Mn _{0,5} PO ₄ /C ¹⁹⁵	Sol-gel	50-200 nm et 9,7 % C (4,2 nm)	123,09 (C/20) et 107,00 (C/10)

$\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4/\text{C}^{196}$	Voie solide (AM et RCT)	100-200 nm (2 nm de C)	Charge: 146 et décharge: 135 à C/10
$\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4/\text{C}^{197}$	Voie solide	120 nm	127 à 1 C
$\text{LiMn}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4/\text{C}$ ($0 < y < 1$) ¹⁹⁸	Voie hydrothermale	200-300 nm ($y > 0$) et 4% de C de 5 nm pour $y = 0,05$ et 2% de C de 3 nm pour $y = 0,25$ et 0,5	125, 120 et 105 à 0,15 C pour $y = 0,05$, 0,25 et 0,5
$\text{LiFe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{PO}_4$ ($x = 0, 0,2, 0,4$) ¹⁹⁹	Reflux	Diamètre: 50 nm longueur: 500 nm	47, 107 et 150 à C/20 pour $x = 0, 0,2$ et 0,4
$\text{LiFe}_{0.15}\text{Mn}_{0.85}\text{PO}_4^{200}$	Co- précipitation	100 nm (3 nm de C)	156,5, 142,5, 129 et 103 à C/20, C/10, C/2 et 1 C

^a diamètre des particules et contenu en carbone (épaisseur de la couche de carbone)

^b AM: activation mécano-chimique et RCT: réduction carbothermique

1.14 Objectifs du projet de doctorat

Ce contexte de recherche de nouveaux matériaux d'électrode positive pour batteries au lithium constitue le suivi naturel de nos travaux effectués durant la maîtrise. En employant des réactifs commercialement disponibles, nous avons élaboré une nouvelle méthode de synthèse colloïdale de particules de LiFePO_4 enrobées de carbone, mais qui demeure à être améliorée significativement. Cette méthode de synthèse est une méthode simple et efficace, avec une excellente qualité à température ambiante. L'avantage de la voie colloïdale est qu'elle permet d'obtenir, après calcination, des nanoparticules très fines. Ces dernières offrent un ratio surface/volume plus grand, ce qui augmente l'interface entre l'électrode et le milieu électrolytique. Ainsi, la migration des ions lithium échangés sera plus importante. Cette méthode de synthèse utilise des conditions douces et peu coûteuses en énergie, ce qui est écologiquement plus avantageux que les méthodes traditionnelles. L'un des défis de cette méthode est que nous employons un solvant polaire non-aqueux tel que le N-méthylimidazole (NMI) (ne contenant pas d'atomes d'oxygène qui risquent d'oxyder le composé synthétisé lors de l'étape de recuit) capable de solubiliser les sels précurseurs. Le NMI est une molécule organique aromatique qui contient deux atomes d'azote et pas d'oxygène (Figure 1.11). L'un de ces atomes possède un doublet électronique disponible capable de complexer les métaux sans établir de fortes liaisons ioniques grâce à la délocalisation de la charge sur le cycle aromatique. Ceci facilite l'élimination du solvant à la fin de la réaction. De plus, le NMI est disponible commercialement sous forme anhydre. Il a une température d'ébullition de 198 °C et un point de fusion de -60 °C, ce qui permet d'obtenir une large fenêtre de température de travail.

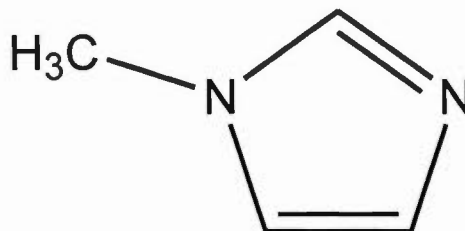


Figure 1.10 Molécule de N-méthylimidazole (NMI), $C_4H_6N_2$.

Le premier objectif du projet de doctorat est: (i) d'optimiser la méthode de synthèse colloïdale des particules de $LiFePO_4$ par modification des paramètres de synthèse et de recuit ; et (ii) de préparer des matériaux d'électrode positive de la famille $LiFe_{1-x}Mn_xPO_4$ ($x = 0, 0,3, 0,5$ et $0,7$) par la même voie colloïdale avec les ajustements qui s'imposent.

Le deuxième objectif du projet consiste en la caractérisation physico-chimique, chimique, thermique et électrique des particules de $LiFe_{1-x}Mn_xPO_4$ ($x = 0, 0,3, 0,5$ et $0,7$) synthétisées afin d'apprécier l'influence de la teneur en manganèse sur ces propriétés. Pour cela, plusieurs techniques d'analyse ont été utilisées dont la diffraction des rayons X (DRX) (phases cristallines et cristallinité), la microscopie électronique à balayage (MEB) (morphologie et taille des particules), la microscopie électronique à transmission (MET) (épaisseur du revêtement de carbone), l'analyse par dispersion d'énergie des rayons X (EDX) (rapport atomique Fe/Mn/P), l'absorption atomique à la flamme (composition de volume), l'analyse thermogravimétrique (ATG) et la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) (modification de $LiFe_{1-x}Mn_xPO_4$ lors du recuit), la spectroscopie Raman (proportion de carbone ordonné et désordonné) et la méthode van der Pauw (conductivité électronique).

Une fois ces nanoparticules bien caractérisées, le troisième objectif du travail consiste à étudier l'influence de la teneur en manganèse sur les performances électrochimiques de piles bouton intégrant une électrode préparée à partir de films composites contenant ces nanoparticules, du noir d'acétylène et du poly(fluorure de vinylidène), PVDF, comme liant. Ces piles ont d'abord été caractérisées par voltampérométrie cyclique, puis des courbes de charge/décharge en mode galvanostatique ont été effectuées à des fins de comparaison avec ce qui est rapporté dans la littérature.

CHAPITRE II

SYNTHÈSE ET TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

2.1 Introduction

Les particules de $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ ont été préparées en employant une méthode élaborée dans notre laboratoire pour le composé LiFePO_4 durant la maîtrise²⁰¹. Il a été décrit, dans nos travaux précédents, que le composé LiFePO_4 est obtenu par une voie colloïdale suite à la solubilisation des précurseurs LiH_2PO_4 et FeCl_2 dans 75 mL et 45 mL de N-méthylimidazole (NMI) anhydre, respectivement, suivi d'un traitement thermique du mélange à 45 °C durant 24 h. La phase amorphe de LiFePO_4 ainsi obtenue est ensuite recuite dans un four sous vide à 500 °C pendant 1 h. Les analyses par diffraction des rayons X du matériau synthétisé par cette méthode ont montré la formation d'un composé cristallin, mais pas parfaitement pur tel que démontré par la présence des phases Li_3PO_4 , FePO_4 et $\text{Fe}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$.

Dans ce chapitre, dans un premier temps, nous rapportons une méthode de synthèse colloïdale modifiée et développée pour améliorer le taux de cristallinité de la phase de LiFePO_4 tout en évitant la présence des contaminants déjà mentionnés. Pour cela, nous avons proposé d'augmenter la température de recuit de 500 °C à 600 °C afin de favoriser la formation d'une phase hautement cristalline et parfaitement pure. Dans une deuxième étape, une partie du fer (espèces Fe^{2+}) dans LiFePO_4 est substituée par le métal de transition manganèse (espèces Mn^{2+}) pour former $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$, où $x = 0, 0,3, 0,5$ et $0,7$. La préparation des matériaux d'insertion $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ servant d'électrode positive aux piles rechargeables $\text{Li}/\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$

est une étape primordiale pour l'obtention des propriétés électrochimiques désirables telles qu'une tension élevée, des capacités de charge et de décharge élevées et une bonne cyclabilité, tout en utilisant une méthode de synthèse simple, efficace et non dispendieuse.

2.2 Matières premières pour les synthèses

Dans le cadre de ce travail, la synthèse colloïdale a été modifiée pour tenir compte de l'introduction du manganèse dans la maille cristalline de LiFePO_4 et pour optimiser les propriétés de ces matériaux. Les précurseurs employés sont le dihydrogénophosphate de lithium (LiH_2PO_4 , 99,99%), le chlorure ferreux (FeCl_2 , 98%) et le chlorure de magnésium (MnCl_2 , 98%) obtenus de la compagnie Aldrich et utilisés tels quels. Ces précurseurs sont dissous dans le solvant NMI anhydre ($\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2$, 99,9%, Aldrich) dans les proportions appropriées pour la préparation des composés $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ ($0 \leq x \leq 1$) (voir Tableau 2.1). Les réactions s'effectuent dans une boîte à gants (VAC) maintenue sous atmosphère inerte (argon, Praxair, 4.8 PP) et anhydre afin d'éviter une éventuelle oxydation des espèces Fe(II) et Mn(II) en Fe(III) et Mn(III) .

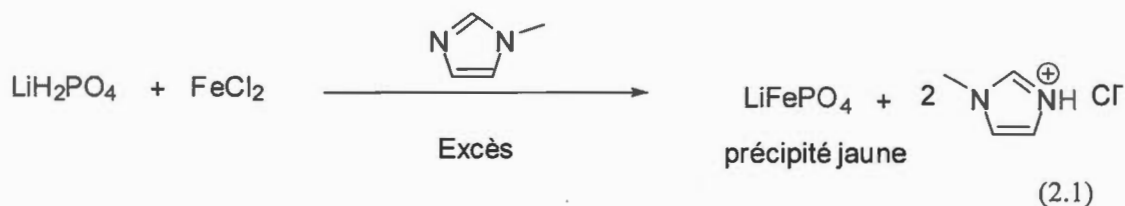
Tableau 2.1 Masse des précurseurs utilisés pour la préparation des composés $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ ($x = 0, 0,3, 0,5$ et $0,7$).

x	LiH ₂ PO ₄		FeCl ₂		MnCl ₂	
	Moles (mmole)	Masse (mg)	Moles (mmole)	Masse (mg)	Moles (mmole)	Masse (mg)
0	10	1030	10	1267	0	0
0,3	10	1030	7	887	4,5*	566
0,5	10	1030	5	634	7,5*	944
0,7	10	1030	3	380	10,5*	1321

*50% d'excès pour MnCl₂ en raison d'une réactivité plus faible

2.3 Synthèse par voie colloïdale de $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ ($x=0$): LiFePO_4/C

La synthèse de LiFePO_4 a été effectuée en mélangeant 10 mmol de LiH_2PO_4 , 10 mmol de FeCl_2 anhydre et 120 mL de N-méthylimidazole (NMI) anhydre, dans une boîte à gants (VAC) sous atmosphère d'argon (Ar; Sigma-Aldrich, 99,9%) afin d'éviter les risques de contamination et de réactions d'oxydation. Par la suite, le mélange ainsi préparé dans un vial fermé hermétiquement a été agité à 45 °C pendant 24 h en dehors de la boîte à gants jusqu'à l'obtention d'une solution de couleur jaunâtre. L'Équation 2.1 traduit la réaction de précipitation de LiFePO_4 .



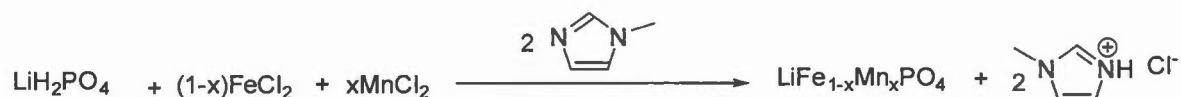
Une fois la réaction terminée, le mélange a été laissé refroidir jusqu'à la température ambiante, puis refroidi dans un bain de glace pour que la précipitation soit bien complétée. Pour isoler le précipité jaune foncé contenant les particules désirées, une filtration sous vide a été réalisée avec un büchner et un papier filtre constitué d'une membrane en nylon, de diamètre 47 mm avec une taille des pores de 0,45 μm . Les particules de LiFePO_4 ont été récupérées sans lavage, puis séchées dans un dessiccateur sous vide en présence de P_2O_5 . Un broyage subséquent dans un mortier permet de briser les agglomérations de particules. Les échantillons sont ensuite gardés à l'abri de l'air et de l'humidité dans un dessiccateur sous vide. Le rendement de la synthèse est de 83%.

Le précipité obtenu, constitué de LiFePO_4 amorphe, est déposé dans un creuset en porcelaine afin d'effectuer un recuit à 600 $^\circ\text{C}$ pendant 1 heure dans un four tubulaire (Lindberg/Blue M, modèle TF55035A-1, 100 mTorr) pour maximiser la cristallinité du matériau et pour former une mince couche de carbone autour des particules, à partir du liquide ionique produit (NMIH^+Cl^-) dérivé du NMI (voir Équation 2.1). Le refroidissement du matériau cristallisé se fait lentement jusqu'à la température ambiante. À l'issue de la carbonisation, un ultime broyage dans un mortier d'agate est nécessaire pour briser les agglomérations de particules noires ainsi obtenues. Les échantillons sont ensuite gardés à l'abri de l'air et de l'humidité dans un dessiccateur pour les caractérisations ultérieures.

2.4 Synthèse des matériaux d'électrode positive $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ ($x = 0,3, 0,5$ et $0,7$) : $\text{LiFe}_{0,7}\text{Mn}_{0,3}\text{PO}_4/\text{C}$, $\text{LiFe}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{PO}_4/\text{C}$ et $\text{LiFe}_{0,3}\text{Mn}_{0,7}\text{PO}_4/\text{C}$

Afin d'obtenir la stœchiométrie désirée des composés $\text{LiFe}_{0,7}\text{Mn}_{0,3}\text{PO}_4/\text{C}$, $\text{LiFe}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{PO}_4/\text{C}$ et $\text{LiFe}_{0,3}\text{Mn}_{0,7}\text{PO}_4/\text{C}$, la première étape de la synthèse consiste à solubiliser les quantités indiquées dans le Tableau 2.1 pour LiH_2PO_4 , FeCl_2 anhydre et MnCl_2 anhydre dans 50 mL, 25 mL et 45 mL de N-méthylimidazole (NMI) anhydre, respectivement. Il faut noter un excès de 50% de la quantité de MnCl_2 par rapport à la valeur stœchiométrique en raison de la réactivité plus faible du manganèse tel que constatée suite aux analyses chimiques des matériaux synthétisés. Les réactions s'effectuent toujours dans une boîte à gants maintenue sous atmosphère inerte et anhydre afin d'éviter une éventuelle oxydation des espèces Fer(II) et Mn(II) en Fe(III) et Mn(III). Les trois solutions séparées sont portées sous agitation magnétique à une température de 45 °C pendant 24 h en dehors de la boîte à gants. Une fois les trois précurseurs bien solubilisés, une deuxième étape consiste à mélanger les trois solutions sous atmosphère d'argon, puis à porter la solution résultante sous agitation magnétique constante pendant 3 h jusqu'à l'obtention d'une solution de couleur jaunâtre. Le mélange ainsi obtenu est laissé à refroidir jusqu'à la température ambiante, ensuite un bain de glace est utilisé pour s'assurer d'une précipitation complète. Le mélange est alors filtré à l'aide d'un bûchner sous vide; le précipité jaune pâle ainsi obtenu (voir Figure 2.1a) est par la suite isolé sur un papier filtre constitué d'une membrane en nylon, de diamètre 47 mm avec une taille des pores de 0,45 μm . Les particules de $\text{LiFe}_{0,7}\text{Mn}_{0,3}\text{PO}_4/\text{C}$, $\text{LiFe}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{PO}_4/\text{C}$ ou $\text{LiFe}_{0,3}\text{Mn}_{0,7}\text{PO}_4/\text{C}$ sont récupérées sans lavage puis séchées dans un dessiccateur sous vide en présence de P_2O_5 . Des rendements de 83%, 81% et 80% ont été obtenus, respectivement, pour $\text{LiFe}_{0,7}\text{Mn}_{0,3}\text{PO}_4/\text{C}$, $\text{LiFe}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{PO}_4/\text{C}$ et $\text{LiFe}_{0,3}\text{Mn}_{0,7}\text{PO}_4/\text{C}$.

La précipitation de $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ ($x= 0,3$, $0,5$ ou $0,7$) est exprimée par l'Équation 2.2:



(2.2)

Le mélange finement broyé est ensuite déposé dans un creuset en alumine (voir Figure 2.1b) qui est ensuite placé au centre d'un four tubulaire utilisant un long tube en quartz à une seule ouverture connecté à une pompe à vide pour éviter la présence d'impuretés dues à l'oxydation du matériau. Un recuit sous vide à 600°C pendant 2 h pour le $\text{LiFe}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{PO}_4$ et à 650°C pendant 3 h pour les deux autres échantillons synthétisés ($\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$ et $\text{LiFe}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{PO}_4$) a été réalisé. Ces conditions ont été choisies afin d'augmenter la cristallinité des matériaux et de former une couche de carbone autour des particules. En effet, une température plus basse donne une structure moins cristallisée affectant grandement la capacité spécifique de la pile. Par ailleurs, le temps est un facteur très important qui intervient durant la procédure de carbonisation. La programmation du four fait en sorte que la température monte jusqu'à 650°C pendant 1 heure et 30 min, puis elle est maintenue constante pendant 3 heures pour que le traitement thermique soit bien réalisé. Le refroidissement des échantillons se fait lentement (pendant 1 heure et 30 min) jusqu'à la température ambiante. À l'issue de la carbonisation, un ultime broyage dans un mortier d'agate est nécessaire pour réduire de nouveau la granulométrie de poudres noires obtenues (voir Figure 2.1c). Les échantillons sont ensuite stockés à l'abri de l'air et de l'humidité dans un dessiccateur.

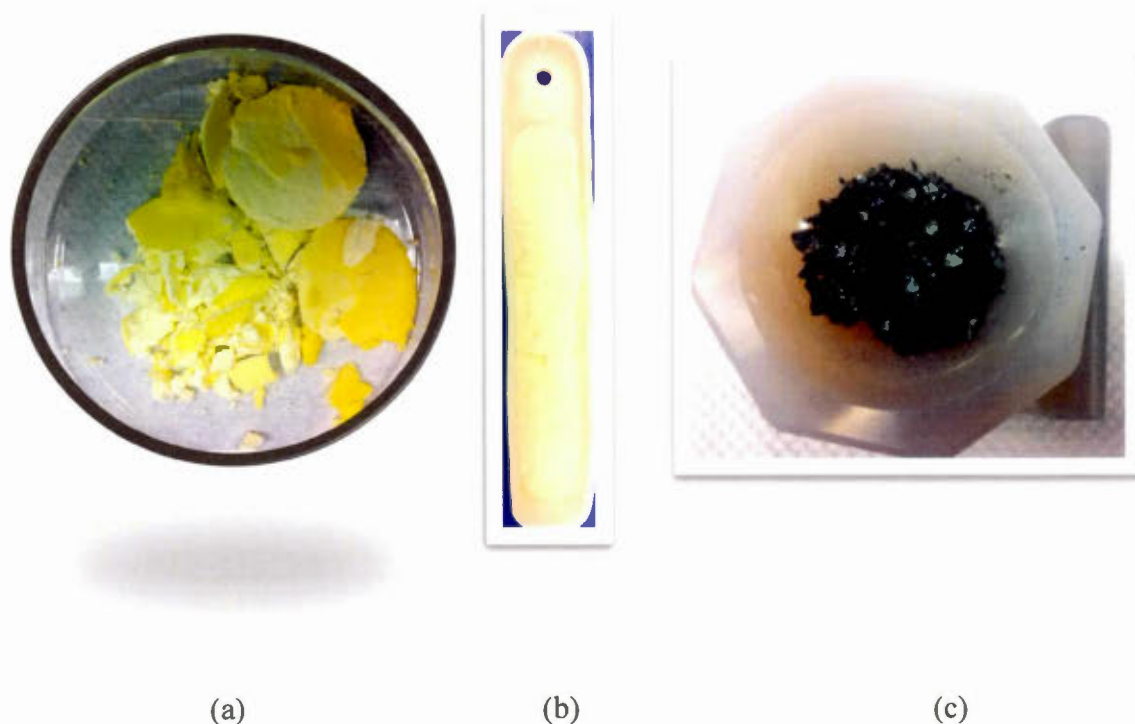


Figure 2.1 Ces illustrations montrent les principales étapes durant la préparation du matériau $\text{LiFe}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{PO}_4/\text{C}$: (a) précipité jaune pâle obtenu suite à la filtration (composé amorphe), (b) précipité jaune après séchage dans un dessiccateur, (c) matériau obtenu après un recuit à $650\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 3 h.

La deuxième grande section de ce chapitre consiste à décrire les différentes techniques d'analyse utilisées dans ce projet. Les propriétés thermiques, cristallographiques, chimiques et électrochimiques des différentes compositions

$\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ ($x = 0, 0,3, 0,5$ et $0,7$) ont été étudiées. Parmi les techniques d'analyse employées, notons l'analyse thermogravimétrique (ATG), la calorimétrie différentielle à balayage (DSC), la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB), la microscopie électronique à transmission (MET), l'analyse par dispersion d'énergie des rayons X (EDX), la spectroscopie d'absorption atomique à la flamme (SAA), la spectroscopie Raman, la voltampérométrie cyclique (CV) et les caractérisations galvanostatiques (courbes de décharge/charge des piles).

2.5 Caractérisations thermiques

2.5.1 Analyse thermogravimétrique (ATG)

Afin d'étudier les changements causés par la variation de la température imposée aux matériaux synthétisés, nous avons utilisé l'analyse thermogravimétrique (ATG). Cette technique consiste à chauffer un échantillon en mesurant la variation de sa masse en fonction de la température ou du temps sous atmosphère contrôlée. La dégradation de la molécule est suivie par rapport au pourcentage de variation de la masse totale.

Pour la mesure, l'échantillon (10-12 mg) est mis dans un creuset inerte préalablement étalonné à vide. Le creuset est ensuite placé sur une microbalance dans le four permettant de gérer la température. Le four est fermé hermétiquement puis un gaz inerte (diazote, argon ou hélium) moins dense que le gaz réactif est injecté. Ce gaz empêche le gaz réactif de pénétrer dans la microbalance en introduisant une atmosphère inerte tout au long de l'analyse. Cette atmosphère permet d'éviter les risques de contamination et d'oxydation de l'échantillon durant le traitement thermique. Après une période de purge, le chauffage débute; un thermocouple mesure la température. L'acquisition des données munie d'un signal supplémentaire montre la dérivée de la variation de masse. Cette analyse thermique différentielle (DTG)

permet de préciser les températures qui correspondent à chaque phénomène thermique.

Dans ce projet, tous les échantillons synthétisés et avant recuit ont été analysés en utilisant un appareil thermogravimétrique de marque Thermogravimetric Analyser TGA, SII: Seiko Instrument Inc., TG/TDA 6200. L'analyse a été faite sous balayage d'un gaz inerte tel que l'azote. Les matériaux placés dans un creuset ont été chauffés de 30 à 800 °C avec une rampe de température de 5 °C min⁻¹. Les changements de masse de l'échantillon ont été enregistrés en fonction de la température.

2.5.2 Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

Afin de mieux comprendre les phénomènes de décomposition des précurseurs lors de la calcination sous vide, nous avons réalisé des mesures de DSC sur les matériaux $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ synthétisés et non recuits. La DSC (*Differential Scanning Calorimetry*), ou calorimétrie différentielle à balayage, est une technique d'analyse thermique très importante. Elle consiste à mesurer les différences d'échanges de chaleur qu'il faut fournir ou retirer, entre un échantillon à analyser et une référence qui est généralement un creuset vide. Durant l'analyse, l'échantillon est soumis à un programme précis de température contrôlée dans une atmosphère inerte pour éviter toute réaction chimique de l'échantillon analysé avec l'atmosphère du four.

Pour la mesure, deux capsules en aluminium sont utilisées, l'une contenant l'échantillon et l'autre vide utilisée comme référence. La capsule de l'échantillon est pesée à vide, remplie du matériau à analyser, scellée puis repesée. Les deux capsules sont posées sur des porte-échantillons. Les portes-échantillons munis de tubes reliés à une balance contiennent des thermocouples reliés à un ordinateur. Ce dernier calcule la différence de chaleur entre l'échantillon et la référence. Une exploitation quantitative du thermogramme (courbe qui mesure un flux de chaleur en fonction de la température) permet d'avoir des informations sur le point de fusion (processus

endothermique dû à l'absorption de la chaleur), la température de cristallisation d'une matière (processus exothermique dû à la libération de la chaleur) et la température de transition vitreuse d'un polymère. Une exploitation qualitative permet d'obtenir des informations sur le degré de pureté du matériau analysé, en indiquant la présence d'éventuelles impuretés indésirables.²⁰²

Les analyses DSC ont été réalisées en utilisant un appareil de marque Modulated Differential Scanning Calorimeters m-DSC, Mettler Toledo DSC 1. Les mesures ont été effectuées en chauffant les matériaux synthétisés et non recuits de 0 °C jusqu'à 450 °C, à une vitesse de 10 °C min⁻¹, sous un gaz inerte tel que l'azote.

2.6 Caractérisations cristallines

2.6.1 Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique d'analyse utilisée essentiellement pour identifier les phases cristallines présentes dans les matériaux synthétisés. Elle consiste à bombarder un échantillon cristallin avec des photons X et à mesurer les intensités des rayons diffractés. Cette technique permet:

1. D'étudier la structure de la matière cristallisée.
2. De caractériser les arrangements atomiques périodiques des cristaux.
3. De connaître le comportement de ces matériaux dans les conditions de préparation.
4. D'évaluer les conditions de formation de phases en fonction de la température, du temps ou de l'atmosphère.
5. D'estimer la taille des cristallites.

Un état cristallin est caractérisé par la répartition tridimensionnelle et périodique d'un motif atomique dans l'espace. Cette répartition ordonnée constitue des plans réticulaires (h,k,l) parallèles et équidistants tels que h , k et l sont les indices de Miller. Les distances inter-réticulaires (d_{hkl}) dépendent de la disposition spatiale et du diamètre des atomes dans le réseau cristallin. L'angle de diffraction 2θ est défini comme étant l'angle entre les faisceaux incident et diffracté. Le faisceau de rayons X incident ne sera réfléchi par la famille de plans réticulaires (h,k,l) que dans la mesure où il rencontre ces plans sous un certain angle de Bragg θ ²⁰² tel que:

$$2d_{hkl} \sin \theta = n \lambda \quad (2.3)$$

où $n = 0,1,2,\dots$ est l'ordre de diffraction et λ est la longueur d'onde du faisceau de rayons X incidents. La Figure 2.2 présente l'interaction du faisceau de rayons X avec les atomes d'un cristal.

Chaque plan réticulaire est représenté par un pic de diffraction sur le diffractogramme et chaque pic correspondant est défini par leurs indices de Miller. Le diffractogramme montre la représentation bidimensionnelle des intensités des pics de diffraction en fonction des angles 2θ . Il permet d'estimer la taille des cristallites (largeur du domaine de cohérence) en utilisant l'équation de Debye-Scherrer:

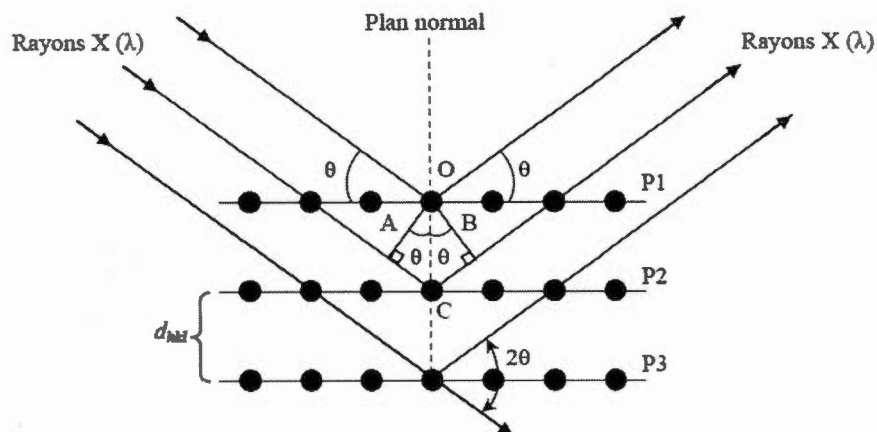


Figure 2.2 Représentation du phénomène de diffraction des rayons X par une famille de plans réticulaires (P1, P2 et P3) d'indices de Miller (hkl) et de distance inter-réticulaire d_{hkl} .²⁰³

$$taille = \frac{K \cdot \lambda}{B \cos \theta} \quad (2.4)$$

où *taille* est la dimension cristalline moyenne perpendiculaire au plan (hkl), *K* est le facteur de forme sans dimensions dont la valeur est de 0,9, λ est la longueur d'onde de la source de radiation (Co: 1,7890 Å) utilisé pour la diffraction X, *B* est la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction associé au plan (hkl) en radians, et θ est la moitié de l'angle de diffraction en degrés.

Les analyses DRX de LiFePO₄ ont été réalisées à température ambiante en utilisant un diffractomètre de modèle Simens D-5000 couplé à un détecteur au silicium. Le tube à rayons X utilise une anticathode constituée d'un scintillateur en

cobalt produisant un rayonnement ($K_{\alpha 1} + K_{\alpha 2}$) à une longueur d'onde de 1,7890 Å pour Co- $K_{\alpha 1}$. Le cobalt a été préféré au cuivre puisque le fer peut subir une fluorescence X en utilisant une anticathode en cuivre. Le balayage a été réalisé pour des angles 2θ compris entre 10 et 110 °, avec une constante de temps de comptage située entre 1 et 2 secondes par pas de 0,02 ° à 25 °C.

Les analyses DRX des autres compositions $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ ($x = 0,3, 0,5$ et $0,7$) ont été réalisées à température ambiante en utilisant un diffractomètre Bruker D8 Advance équipé d'un détecteur à gaz de type "multiwire" HI-STAR et d'un tube à rayons X délivrant une radiation au cuivre de longueur d'onde 1,5406 Å ($K_{\alpha 1} + K_{\alpha 2}$). Le balayage a été réalisé pour des angles 2θ compris entre 10 et 90 °, avec une constante de temps de 0,02 ° à 25 °C.

Les diffractogrammes ont été interprétés grâce au logiciel DIFFRACplus EVA de la compagnie Bruker AXS qui permet d'éliminer les raies de diffraction causées par la radiation $K_{\alpha 2}$. Les diffractogrammes ainsi obtenus sont comparés à ceux des matériaux de référence grâce aux fichiers du *Joint Committee on Powder Diffraction Standards of the International Centre for Diffraction Data* (JCPDS-ICDD).

2.6.2 Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une technique largement utilisée aujourd'hui pour l'analyse de nombreux composés chimiques grâce à sa bonne sensibilité aux petites structures, à sa rapidité de mise en oeuvre et à son caractère non-destructif et non-intrusif. L'analyse est basée sur un rayonnement lumineux inélastique émis par les molécules bombardées du matériau par une puissante source lumineuse monochromatique de type laser. La radiation réémise est collectée puis analysée par un détecteur adéquat. Cette radiation comporte deux types de signaux. Le premier,

très majoritaire, correspond à la diffusion Rayleigh; cette radiation diffusée est élastique et ne subit pas de perte d'énergie car les photons incidents n'interagissent pas avec les molécules. Par contre, les photons qui interagissent avec la matière subissent une variation d'énergie menant à une diffusion inélastique donnant lieu à des raies Stokes ou des raies anti-Stokes. La variation d'énergie observée du photon est relative aux niveaux énergétiques de rotation et de vibration de la molécule caractérisée. Cette technique permet de déterminer la structure moléculaire des matériaux et d'étudier leurs états amorphes et cristallins.

Dans ce projet, les mesures Raman ont été réalisées à l'aide d'un microspectromètre RENISHAW inVia Raman Microscope. Les échantillons ont été irradiés par une source laser avec une longueur d'onde d'excitation de 514 nm (laser à Ar^+) et une puissance ajustée à 5 mW afin d'éviter toute dégradation de l'échantillon. Le temps de préparation est presque nul, cela ne requiert qu'une très faible quantité d'échantillon déposé sur une cellule en verre transparente. Aucune préparation spécifique des échantillons n'a été nécessaire; ceux-ci ont été utilisés sans être dilués ni altérés. Durant les mesures *in situ*, réalisées à l'air, une très petite quantité de matériau a été chauffée progressivement, puis une période de stabilisation a été imposée avant chaque acquisition et la focalisation a été systématiquement vérifiée.

2.7 Caractérisations morphologiques

2.7.1 Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique d'analyse pouvant fournir des informations sur la morphologie et la composition chimique (via un spectromètre EDX) d'un objet solide. Son principe de fonctionnement est basé sur le balayage d'une zone par un faisceau d'électrons primaires émis par une cathode et la détection de l'intensité des rayonnements provenant de l'interaction de ces électrons avec les noyaux des atomes présents dans l'échantillon analysé, en formant une image électronique de la surface examinée.

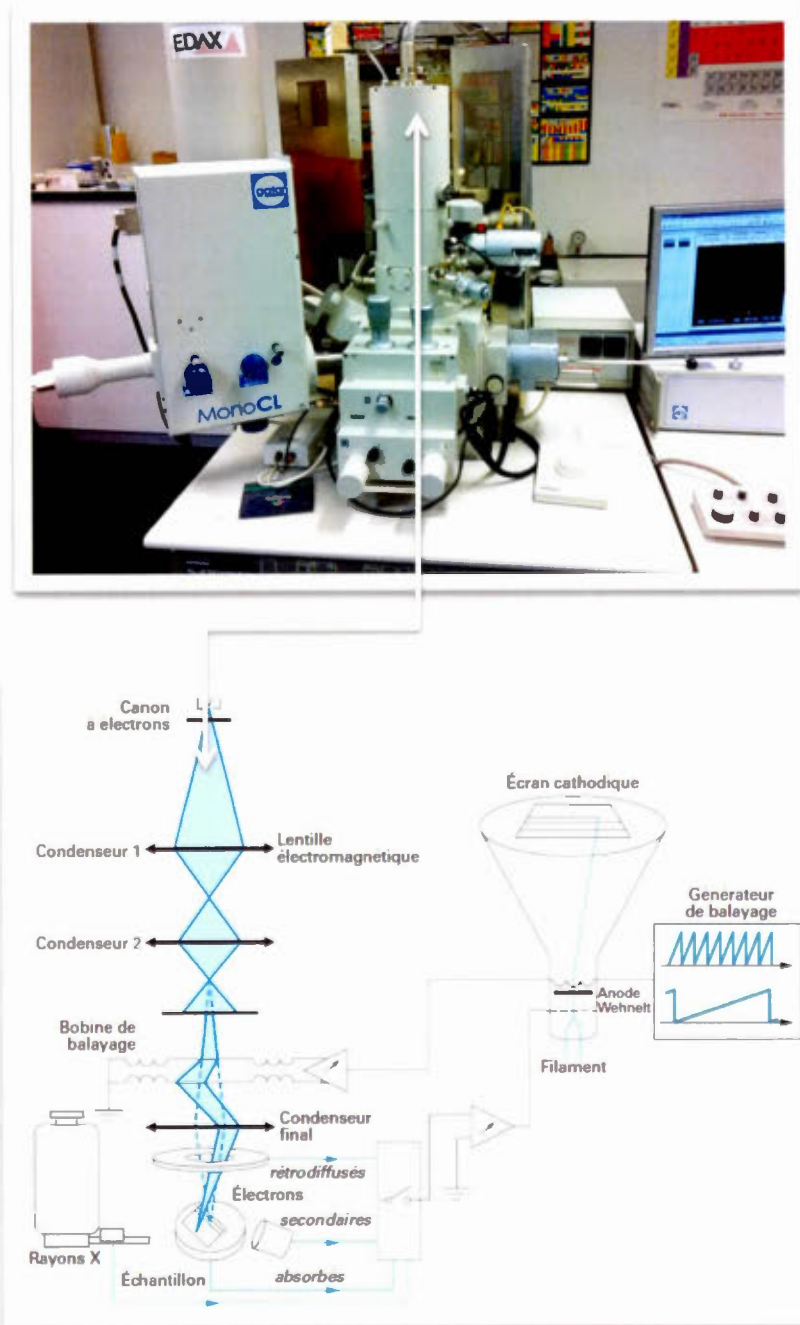


Figure 2.3 Schéma d'un microscope électronique à balayage indiquant ses différents composants²⁰⁴.

La Figure 2.3 illustre les différents constituants d'un microscope électronique à balayage. D'une façon générale, il est constitué de:

1. Colonne maintenue sous un vide secondaire et éventuellement ionique au niveau du canon (générateur et accélérateur d'électrons) pour éviter l'oxydation de la source, le freinage et la déviation des électrons par collision avec les molécules d'air. La source d'électrons est un filament chauffé de tungstène, de tungstène-rhenium ou un monocristal de LaB_6 par lequel provient un courant électrique. Les électrons produits sont ensuite accélérés par des champs électriques.
2. Deux condenseurs, dont le premier est formé d'un ensemble de lentilles électromagnétiques permettant de contrôler la densité du faisceau d'électrons en jouant sur sa divergence. Le deuxième condensateur est destiné à former un faisceau électronique plus fin et intense.
3. Bobine de déflexion alimentée par un générateur de balayage permettant d'accélérer les électrons et d'ajuster le diamètre du faisceau électronique pour accéder aux conditions nécessaires à l'obtention d'une image.
4. Condenseur final formé d'une lentille objectif permettant de focaliser le faisceau incident sur la zone observée.
5. Chambre mobile contenant l'objet à analyser.
6. Détecteur d'électrons (principalement secondaires) et dispositif d'amplification du signal, rapide et à faible bruit.

Lorsqu'un faisceau d'électrons primaires frappe la surface d'un échantillon solide, il y a des interactions entre ceux-ci et les électrons liés aux atomes contenus dans l'échantillon. Ces interactions provoquent l'émission de différents types

d'électrons selon la profondeur de la pénétration, parmi lesquelles nous citerons les électrons secondaires, les électrons rétrodiffusés et les rayons X, tels que schématisés à la Figure 2.4.

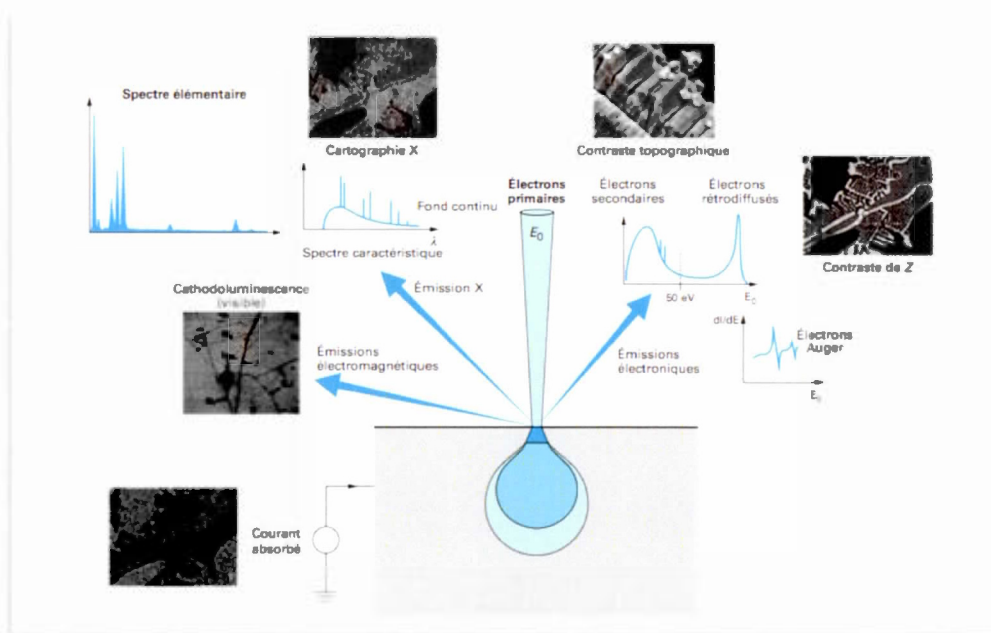


Figure 2.4 Schéma des interactions entre un faisceau électronique incident et la matière qui aboutit à la production d'émissions électroniques et électromagnétiques variées²⁰⁴.

Ces électrons sont recueillis sélectivement par des détecteurs qui transmettent un signal à un écran cathodique pour former des images et effectuer des analyses chimiques. Des images de haute résolution seront formées sous l'effet d'un bombardement des électrons secondaires éjectés de l'échantillon avec faible énergie et produits près de la surface ($\sim 50 \text{ \AA}$). Les électrons rétrodiffusés plus énergétiques permettent de donner des informations sur le contraste de phase, étant sensibles au numéro atomique des éléments constituant l'échantillon. Enfin, l'émission de photons X donne des informations sur la composition chimique de l'échantillon. L'échantillon analysé doit être obligatoirement conducteur électrique afin de pouvoir évacuer les électrons, sinon il doit être métallisé par déposition d'une fine couche de carbone ou d'un dépôt métallique (Au, Pt ou Ag) par pulvérisation cathodique sous vide et sous forte tension électrique.

Dans ce projet, la morphologie de surface des poudres de matériaux synthétisées et recuites a été étudiée en utilisant un microscope électronique à balayage de type HITACHI modèle S-4300 SE/N sous vide. La distance d'observation était de 14 mm pour une tension d'accélération de 20 kV avec une plage d'amplification variant entre 10 000 et 500 000 x. Les échantillons sous forme de poudre étaient fixés sur un disque adhésif de carbone. Un dépôt de platine a été réalisé par pulvérisation pendant 5 minutes.

2.7.2 Microscopie électronique à transmission (MET)

La microscopie électronique à transmission (MET) est une technique d'analyse qui permet de donner des informations morphologiques, structurales et chimiques d'échantillons solides à l'échelle atomique. Cette technique repose sur l'interaction d'un faisceau électronique à haute tension émis par un canon à électrons avec la matière à analyser. Des lentilles électromagnétiques sont utilisées pour focaliser le faisceau d'électrons sur l'échantillon. En traversant l'échantillon et les atomes qui le

constituent, le faisceau d'électrons émis donne naissance à la formation d'une image contrastée dans le plan image, dont la résolution peut atteindre 0,08 nanomètre. En plaçant le détecteur dans le plan image, on peut observer une image par transparence de la zone observée. Les échantillons doivent être préparés selon un protocole précis, qui doit à la fois conserver leur structure et s'assurer de leur bonne conductivité afin de laisser passer le faisceau d'électrons.

Dans ce projet, tous les échantillons sous forme de poudre ont été dispersés dans de l'éthanol puis placés sous ultrasons pendant 20 minutes environ. Une grille cuivrée possédant une pellicule de carbone a alors été plongée dans cette solution pour prélever les particules à analyser. La grille a ensuite été séchée, puis introduite dans le microscope à l'aide d'un porte-échantillon pour être observée. Le microscope électronique à transmission utilisé dans ce projet est un modèle JEOL JEM-2100F TEM équipé d'un canon à effet de champ avec une tension d'accélération de 200 kV et une résolution en imagerie de 0,1 nm. Le grossissement maximum accessible est environ de 250 000 fois.

2.8 Caractérisations chimiques

2.8.1 Spectroscopie par dispersion d'énergie X

L'observation au MEB a été accompagnée d'une analyse élémentaire des constituants de la poudre de $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ ($x = 0, 0,3, 0,5$ et $0,7$) à l'aide d'un spectromètre EDX (Energy Dispersive Analysis of X-Ray). Cela a permis de faire l'analyse chimique semi-quantitative des poudres étudiées. Les éléments dont le numéro atomique est inférieur à 6 comme le lithium ne sont pas quantifiables avec le détecteur utilisé. De plus, les échantillons sous forme de poudre sont déposés sur un disque de carbone adhésif, le carbone n'est pas donc quantifiable. Enfin, le dosage de l'oxygène est faussé par la présence éventuelle de l'oxygène dans la chambre. Les éléments quantifiables dans notre cas sont donc le fer, le manganèse, le chlore et le

phosphore. Grâce à un détecteur à rayons X intégré au microscope électronique (Hitachi S-4300), cette méthode est capable d'analyser la composition et les concentrations relatives d'éléments chimiques de la surface de l'échantillon. Elle permet d'obtenir les rapports atomique et massique de chaque élément.

Quand un électron d'une couche interne d'un atome a été éjecté (électron secondaire), un électron d'une couche plus externe va combler la lacune. Ce processus provoque l'émission d'un photon X dont l'énergie, qui est propre à chaque élément qui les a émis, est égale à la différence d'énergie entre les deux couches impliquées. Ces rayons recueillis permettent d'identifier les éléments chimiques d'un échantillon et leur concentration. Cette technique a été utilisée sur des échantillons plans dans les conditions suivantes: tension d'accélération de 20 kV, distance par rapport à l'échantillon de 14 mm et temps de comptage de 49 secondes. La profondeur de pénétration du faisceau utilisé est de 3,5 μm .

2.8.2 Spectroscopie d'absorption atomique à la flamme (S.A.A.)

La spectroscopie d'absorption atomique (S.A.A.) a été utilisée afin de vérifier la stœchiométrie des différents matériaux synthétisés. Il s'agit d'une technique sensible permettant de déterminer la concentration d'un élément précis dans un domaine de concentration pouvant aller du ppm au ppb. Son principe de fonctionnement est basée sur une source lumineuse émise par une lampe à cathode creuse propre à chaque élément analysé, tel que Li, Fe et Mn. Tout d'abord, l'échantillon sous forme liquide est aspiré au moyen d'un capillaire et d'un venturi par le nébuliseur qui convertit l'échantillon à analyser en aérosol. Cet aérosol pénètre dans la chambre de nébulisation pour éclater les fines gouttelettes et éliminer les plus grosses (quelques microns de diamètre). L'aérosol pénètre dans un brûleur à flux laminaire produisant une flamme alimentée par un mélange acétylène/air; sa température est de 2500 °C environ. Ensuite, le solvant est éliminé et les particules solides fondues, vaporisées

puis atomisées, seront susceptibles d'absorber le rayonnement. Un monochromateur est employé comme sélecteur de longueur d'onde caractéristique à chaque élément (670,8 nm pour le Li, 248,3 nm pour le Fe et 279,8 nm pour le Mn) ; un détecteur est relié à un amplificateur et un dispositif d'acquisition pour mesurer le rayonnement lumineux transmis²⁰⁵.

Les analyses utilisent des courbes d'étalonnage indiquant la proportionnalité entre l'intensité lumineuse absorbée et la quantité de matière absorbante d'étalons qui ont été préparés, selon la loi de Beer-Lambert:

$$ABS = \text{Log}\left(\frac{I_0}{I}\right) = \epsilon LC \quad (2.5)$$

où ABS est l'absorbance du milieu traversé par le rayonnement, I_0 est l'intensité lumineuse incidente, I est l'intensité lumineuse transmise, ϵ est le coefficient d'extinction molaire caractéristique de la substance étudiée à une longueur d'onde donnée ($\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), L est l'épaisseur traversée (cm) et C est la concentration de la solution en élément absorbant (mole L^{-1}).

Dans la S.A.A., comme toute analyse quantitative, une courbe de calibration est tracée à l'aide de standards préparés à partir d'une solution mère de référence de l'élément à analyser. Les échantillons contenant l'analyte sont préparés dans le même domaine de concentration de la courbe d'étalonnage. La matrice doit être la même pour les standards et pour les échantillons. Le blanc contient seulement la matrice. Cette analyse est connue sous le nom d'étalonnage externe.

Dans ce travail, des solutions étalons de 6 concentrations différentes allant de 0 à 20 ppm pour le lithium, le fer et le manganèse ont été préparées en diluant la solution mère dans des fioles jaugées de 100 mL. La matrice est une solution à 1% volume/volume (v/v) d'un mélange HNO_3/HCl 1/1 (v/v); le blanc utilisé pour l'analyse ne contenait que la matrice préparée. L'échantillon à doser a été préparé dans le même domaine de concentration de la courbe d'étalonnage externe. Il était formé d'une poudre d'environ 30 mg de $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ ($x = 0, 0,3, 0,5$ et $0,7$) préalablement dissoute dans une solution diluée formée d'un mélange d'acides concentrés HNO_3/HCl 1/1 (v/v). Cette solution a été diluée 50 fois. Les pics d'absorption à 670,8 nm (Li), 248,3 nm (Fe) et 279,8 nm (Mn) ont été utilisés. Cette méthode permet de doser les éléments Li, Fe et Mn seulement; il n'a pas été possible de doser le phosphore par cette technique.

La courbe d'étalonnage externe obtenue présente un R^2 de 0,999 pour le lithium de 0,989 pour le fer et de 0,998 pour le manganèse, ce qui démontre une très bonne corrélation entre la concentration et l'absorbance mesurée. Le calcul des concentrations à partir de la droite de régression issue de ces courbes donne des concentrations moyennes d'un triplica (3 fois) de chaque échantillon mesuré.

2.9 Caractérisation électronique de $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$

La méthode à quatre pointes a été utilisée pour la première fois par le physicien hollandais van der Pauw en 1957. Elle permet de mesurer la résistivité d'un échantillon plat de forme arbitraire et d'épaisseur homogène. Cette méthode est relativement simple à traiter. Les quatre contacts réalisés doivent pouvoir être considérés comme des petits points, pressés contre la surface de l'échantillon, à condition que ces contacts n'influencent pas les mesures de la résistivité²⁰⁶. Il s'agit de faire passer un courant I entre deux contacts et de mesurer la différence de potentiel V entre les deux autres contacts.

Pour cette analyse, une poudre de $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ (entre 100 et 500 mg) a été placée dans un moule cylindrique creux puis compactée entre deux pistons d'acier inoxydable à l'aide d'une presse hydraulique de grande intensité (9 t/m^2). La poudre ainsi compactée forme un disque plat conducteur de 12 mm de diamètre et de 1,25 mm d'épaisseur mesurée à l'aide d'un micromètre. Ce disque, constitué du matériau à analyser, a été déposé sur un support isolant électrique. Quatre pointes en cuivre jouent le rôle de contacts électriques (Figure 2.5). Le passage d'un courant électrique à travers le matériau (entre deux contacts) et la mesure de la différence de potentiel résultante (entre les deux autres contacts) permettent de déterminer la résistance du matériau ($R = V/I$), sa résistivité ρ (connaissant son épaisseur) et sa conductivité σ (l'inverse de la résistivité):

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (2.6)$$

où ρ est exprimée en $\Omega \text{ cm}$. La calibration de l'appareil a été faite pour un domaine de courant variant de 10^{-5} A à 10^{-3} A . La résistivité moyenne de l'échantillon a été déterminée en effectuant 20 mesures successives à un courant constant de 10^{-3} A .

Pour cette mesure, divers instruments de marque Keithley ont été employés, dont un multimètre (modèle 2000), une source de courant de précision (modèle 6220) et un système de commutateur (modèle 7001). Les données ont été traitées par un logiciel mis au point dans le laboratoire du professeur Steen Schougaard de l'Université du Québec à Montréal.

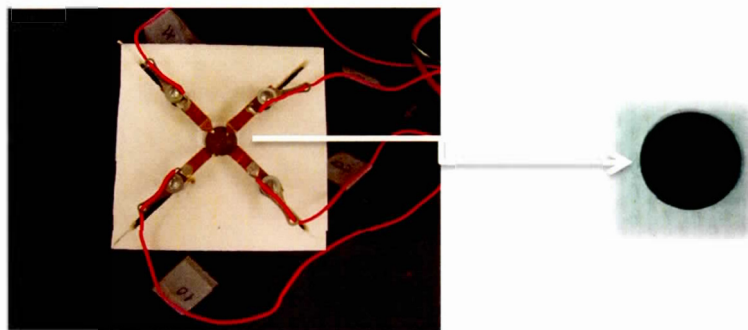


Figure 2.5 Schéma du montage (van der Pauw) en contact avec un disque plat d'un échantillon à analyser, utilisé pour les mesures de conductivité électronique.

2.10 Caractérisations électrochimiques

2.10.1 Assemblage d'une pile au lithium

Dans le laboratoire du professeur Steen Schougaard de l'Université du Québec à Montréal, des batteries de type pile bouton ($\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4 \mid \text{LiPF}_6\text{-EC/DMC} \mid \text{Li}$) ont été fabriquées; ce format d'accumulateur se retrouve dans certains appareillages électroniques. Il faut d'abord préparer un film constituant l'électrode positive désirée. Pour cela, un mélange formé de 85% en masse du matériau actif $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ ($x = 0, 0,5$ ou $0,7$), 10% d'un additif conducteur (noir d'acétylène) et 5% d'un agent liant (un mélange préalablement préparé à partir de polyfluorure de vinylidène (PVdF Kynar KF Polymer, W#1100, $600\,000\text{ g mol}^{-1}$) dans le N-méthyl-2-pyrrolidone (NMP, Aldrich, 99.5%) dans une proportion massique de 3,3% permettant d'assurer une bonne tenue mécanique de la cathode) a été réalisé. Ces différents constituants ont ensuite été introduits dans une petite quantité de solvant NMP afin d'obtenir un mélange homogène. La suspension ainsi obtenue a été agitée durant 24 h dans un mélangeur mécanique en ajoutant 3 à 4 grains de céramique. La suspension visqueuse et homogène ainsi obtenue a ensuite été déposée sur un feuillard d'aluminium (Exopack #2651) recouvert d'une couche de carbone à l'aide d'un appareil

automatisé (Figure 2.6a). Enfin, le film obtenu (Figure 2.6b) a été séché sous vide dans une étuve à 60 °C pendant 24 h. La feuille d'aluminium sur laquelle se retrouve le revêtement réalisé a été coupée en forme de disque de 1.76 cm². Le poids et l'épaisseur de chaque disque ont été mesurés avant son utilisation dans le montage de la pile.

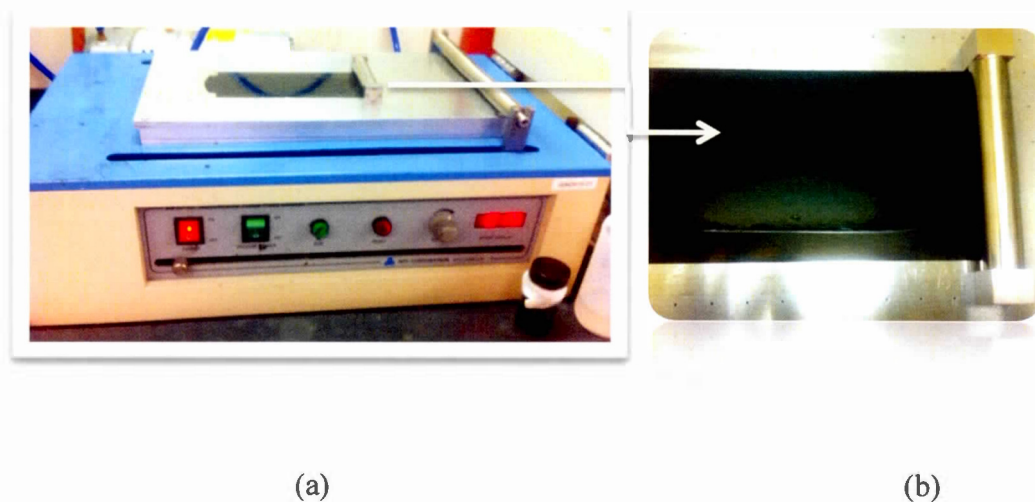


Figure 2.6 (a) Machine à épandage automatique utilisée pour déposer la suspension fluide contenant un matériau de cathode sélectionné sur un feuillard d'aluminium, et (b) le film obtenu.

La cathode (électrode positive) a par la suite été introduite dans un accumulateur au lithium de type pile bouton. Cette pile comporte également une électrode négative en lithium (Alfa Aesar, 99.9% de $1,54 \text{ cm}^2$ de surface) séparée par une pellicule en polypropylène (Celgard 2500) trempée dans une solution électrolytique durant au moins 24 h. Ce séparateur, inerte vis-à-vis des solvants organiques utilisés dans les électrolytes, a pour rôle d'arrêter la croissance éventuelle de dendrites de lithium lors des charges rapides. La solution électrolytique est formée d'un sel de lithium (LiPF_6 1 M) dissous dans le mélange de solvants EC/DMC dans une proportion molaire 1 pour 1. La pile a été assemblée comme suit, puis scellée dans une boîte à gants sous atmosphère d'argon: (i) déposer le boîtier inférieur de la pile appelé aussi cuvelage positif; (ii) mettre la cathode coupée et séchée au centre du boîtier à l'aide d'une pince en plastique pour éviter les court-circuits; (iii) verser sur la cathode trois gouttes d'électrolyte à l'aide d'une pipette en plastique; (iv) mettre un séparateur Celgard (imbibé des électrolytes tel que mentionné ci-haut) de 18 mm d'épaisseur sur la cathode sans contaminer la pince avec l'électrolyte; (v) ajouter un joint en polypropylène pour assurer l'étanchéité; (vi) déposer une rondelle de lithium métallique ultra pur à l'aide d'une pince en plastique; (vii) ajouter par-dessus les deux cales en acier; (viii) mettre le ressort; (ix) refermer la pile avec le capot supérieur; (x) transposer la pile avec les doigts pour éviter un court-circuit et la sceller à l'aide d'une presse hydraulique.

2.10.2 Caractérisation galvanostatique

Les propriétés électrochimiques des différents matériaux de cathode ont été principalement obtenues en mode galvanostatique en utilisant une pile bouton contenant deux électrodes. Cette technique permet de réduire ou d'oxyder le matériau actif avec un contrôle de la vitesse de la réaction liée au courant imposé. À un courant électrique constant, cette analyse étudie l'évolution du potentiel en fonction du temps.

L'intensité de ce courant est d'une valeur C lorsqu'il faut une heure pour insérer et désinsérer un ion lithium dans les structures cristallines hôtes des matériaux actifs. On parle d'un régime de C/n lorsqu'il faut n heures.

Tous les tests électrochimiques ont été réalisés à l'aide d'un système informatisé conçu au laboratoire en employant un régime $C/2$, $C/4$, $C/10$ et $C/20$ (soit l'insertion d'une mole de lithium par mole de matériau en 20 h). Le courant I (A) conditionne le temps de charge et de décharge selon l'Équation 2.7:

$$I = \frac{C(Ah/g)}{t(h)} \cdot m(g) \quad (2.7)$$

où C représente la capacité théorique du matériau actif de la cathode étudiée ($Ah\ g^{-1}$), t le temps d'imposition du courant (h) et m la masse du matériau actif (g). Le courant imposé à la pile est positif pour les régimes de charge notés C et négatif pour les régimes de décharge notés D.

Dans ce travail, les tests électrochimiques ont été effectués dans le laboratoire du professeur Steen Schougaard de l'Université du Québec à Montréal, à l'aide d'un banc de cyclage, dans une gamme de potentiel qui varie entre +2,2 V et +4,2 V. La performance de la pile bouton, quant à elle, a été évaluée en utilisant un potentiostat/galvanostat VMP electrochemical station (Biologic, France). Les données ont été traitées en utilisant le logiciel EC Lab.

2.10.3 Voltampérométrie cyclique

Pour caractériser les réactions de transfert de charges et étudier le comportement électrochimique d'espèces électroactives, la voltampérométrie cyclique, appelée aussi voltammétrie cyclique (VC), est l'une des méthodes électrochimiques les plus efficaces. Cette méthode consiste à imposer un balayage linéaire de potentiel entre deux bornes, d'une manière cyclique et à une certaine vitesse exprimée en mV s^{-1} telle que schématisé à la Figure 2.7. Cette figure montre une courbe de forme triangulaire pour un cycle, produite lors de la variation du potentiel en fonction du temps entre une borne cathodique E1 et une borne anodique E2. À une vitesse de balayage fixe, la variation du potentiel se fait alors d'un potentiel initial E1 vers un potentiel final E2; par la suite, une inversion du balayage en potentiel permet de revenir à la valeur initiale E1.

De plus, cette technique permet de déterminer plusieurs paramètres thermodynamiques et cinétiques tel que schématisé à la Figure 2.8. Cette figure présente un exemple de voltampérogramme cyclique d'un couple redox réversible typique. Parmi les paramètres mesurés dans notre étude, citons les courants de pics anodique (I_{pa}) et cathodique (I_{pc}), les potentiels de pics anodique (E_{pa}) et cathodique (E_{pc}), la différence de potentiel entre les pics anodique et cathodique (ΔE_p) et le potentiel de demi-vague ($E_{1/2}$). Notons que le courant cathodique et le potentiel cathodique sont associés au processus de réduction de l'espèce oxydée du couple redox, tandis que le courant anodique et le potentiel anodique sont associés au processus d'oxydation de l'espèce réduite.

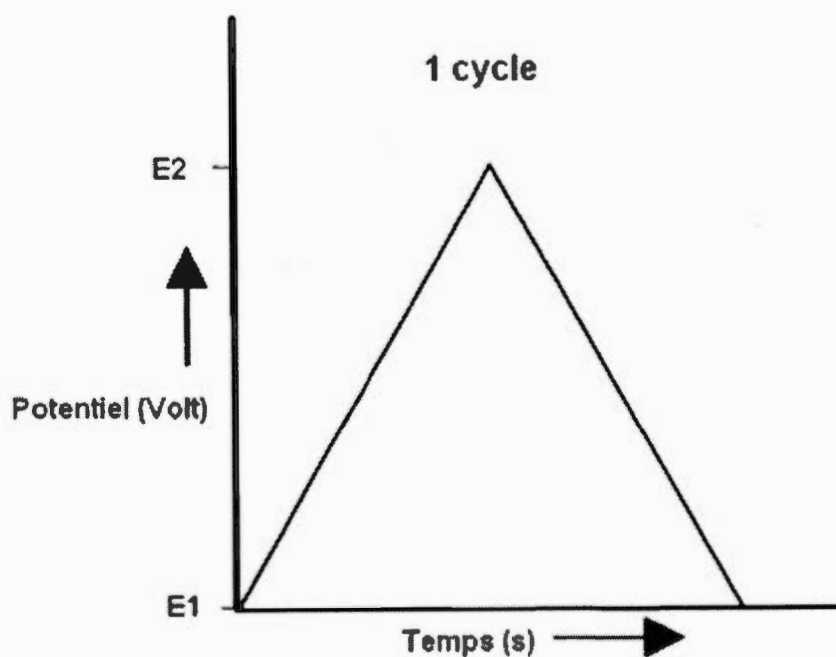


Figure 2.7 Voltampérométrie cyclique : un signal triangulaire correspondant à un cycle indique la variation du potentiel en fonction du temps²⁰⁷.

Pour un système réversible, le potentiel de demi-vague ($E_{1/2}$) se situe à mi-chemin entre le potentiel du pic anodique et le potentiel du pic cathodique, selon l'Équation 2.8:

$$E_{1/2} = \frac{E_{pa} + E_{pc}}{2} \quad (2.8)$$

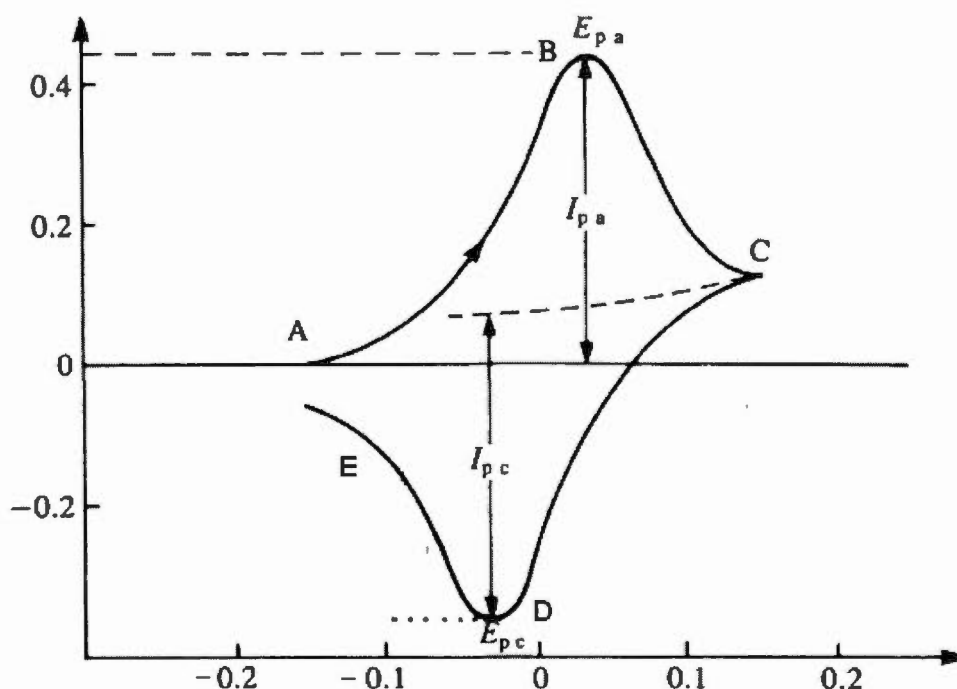


Figure 2.8 Voltampérogramme cyclique d'un couple redox réversible typique. La courbe montre la variation du courant I en fonction du potentiel appliqué E ²⁰⁷.

La différence de potentiel entre les pics anodique et cathodique (ΔE_p) est donnée par l'Équation 2.9:

$$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} \quad (2.9)$$

Si cette différence de potentiel est de 59 mV par électron échangé à 25 °C, le système est dit réversible. Par ailleurs, si ΔE_p est compris entre 60 mV et 300 mV²⁰⁷, le système est dit quasi-réversible; le transfert électronique est alors limité et plus lent

que le système réversible. Pour un système irréversible, comme le transfert d'électron à la surface de l'électrode est très lent, les pics associés à l'oxydation et à la réduction sont très distancés l'un de l'autre avec un ΔE_p plus grand que 300 mV.

La Figure 2.9 compare l'allure d'un voltampérogramme cyclique typique pour un système réversible et un système quasi-réversible.

Dans ce projet, la voltampérométrie cyclique a permis de mieux comprendre les phénomènes d'insertion et de désinsertion intervenant durant les processus de charge et de décharge d'une pile, mises en jeu lors des différents phénomènes d'oxydo-réduction. Elle a aussi servi à vérifier la réversibilité d'insertion et de désinsertion du lithium dans les matériaux de cathode lors des cyclages.

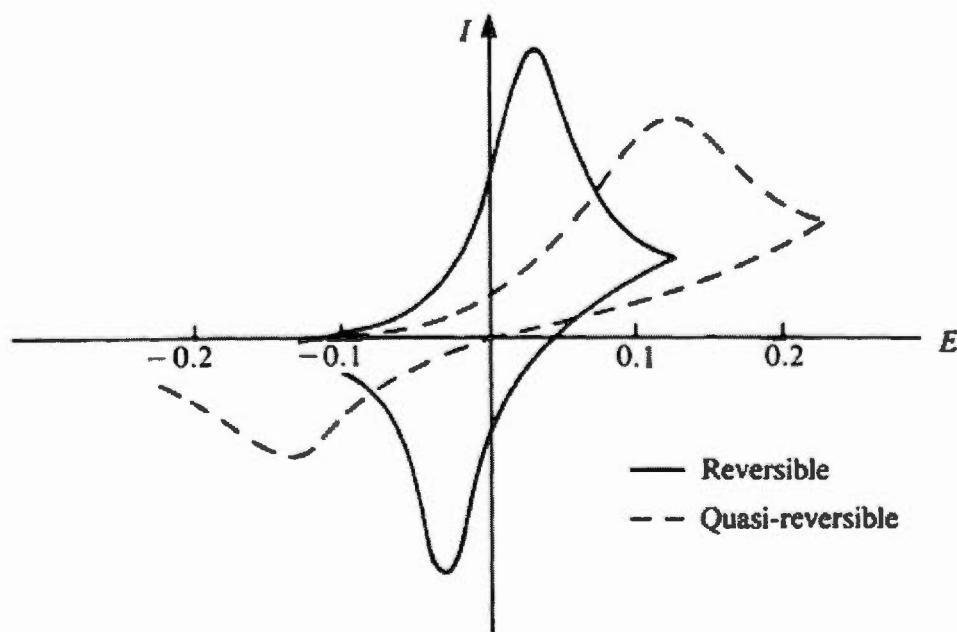


Figure 2.9 Voltampérogrammes cycliques pour un système réversible et un système quasi-réversible²⁰⁸.

Afin d'obtenir des pics bien définis, un balayage en potentiel lent a été effectué. Dans ce travail, nous avons sélectionné une vitesse de balayage de $0,05 \text{ mV s}^{-1}$ sur une fenêtre de potentiel variant entre 2,2 et 4,2 V vs Li^+/Li pour le LiFePO_4 , et entre 2,8 et 4,2 V vs Li^+/Li pour le $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ ($x = 0,3, 0,5$ et $0,7$) (limite maximale autorisée sur notre potentiostat). Les mesures de voltampérométrie cyclique ont été effectuées dans notre laboratoire à l'aide d'un potentiostat multi-voies de marque Solartron, modèle 1470E (8 voies optimisées, 10 V et 4 A par voie). L'entrée des paramètres et l'acquisition des données ont été traitées en utilisant les logiciels CorrWare (version 2.80, Scribner Associates, inc) et CorrView (version 2.70).

CHAPITRE III

ARTICLE I

SUBMITTED TO ELECTROCHIMICA ACTA, MARCH 7, 2017

A New Low-cost and Simple Colloidal Route for Preparing

Carbon-coated LiFePO₄ for Lithium Batteries

Sana Dhaybi,^a Amer Hammami,^b and Benoît Marsan^{a,*}

^a *Département de chimie, NanoQAM, Université du Québec à Montréal, C.P. 8888, Succursale Centre-ville, Montréal, QC, H3C 3P8, Canada*

^b *Groupe Kemplus, 6020 rue Vanden Abeele, St-Laurent, QC, H4S 1R9, Canada*

* E-mail : marsan.benoit@uqam.ca

Contribution—Avancement

Ce premier article est associé au premier objectif de ce travail qui concerne la mise au point d'une nouvelle méthode de synthèse colloïdale de particules de LiFePO_4 enrobées de carbone. Ma contribution a consisté à (i) développer et préparer par une nouvelle méthode de synthèse colloïdale simple et peu coûteuse des particules de LiFePO_4 , (ii) caractériser les particules synthétisées par des méthodes thermiques, structurales, électriques et électrochimiques. Le co-auteur Amer Hammami a contribué à l'idée originale de cette nouvelle méthode proposée dans ce projet de recherche. Ensuite mon professeur Benoît Marsan a, quant à lui, contribué à la supervision du travail expérimental, à l'interprétation des résultats et à la correction du manuscrit lors de la rédaction de l'article. Dans ce chapitre, toutes les propriétés thermiques, structurales, chimiques, électriques et électrochimiques de particules de LiFePO_4 synthétisées ont été étudiées par différentes techniques d'analyse. Dans un premier temps, les propriétés thermiques de LiFePO_4 amorphe ont été examinées par l'analyse thermogravimétrique et par calorimétrie différentielle à balayage pour évaluer la stabilité des matériaux d'électrode issus de la précipitation obtenue lors de la synthèse, en fonction de la température. Ensuite, les propriétés morphologiques de LiFePO_4 enrobées de carbone ont été principalement étudiées à travers l'analyse par diffraction des rayons X, la spectroscopie Raman, la microscopie électronique à balayage et la microscopie électronique en transmission. Les analyses quantitatives de lithium et de fer ont été obtenues par absorption atomique à la flamme. Le phosphore n'a pas été analysé par cette méthode. Par ailleurs, l'analyse par EDX a été employée afin de déterminer la composition chimique en volume des particules de LiFePO_4/C de manière semi-quantitative. Cette méthode a permis d'avoir une idée du rapport atomique Fe/P; notons que le lithium n'a pas été analysé par cette méthode. Ensuite,

les mesures de conductivité électronique ont été réalisées en utilisant la méthode van der Pauw (4 pointes). Finalement, en utilisant une pile bouton contenant $\text{LiFePO}_4\text{-C}$ | LiPF_6 1 M-EC/DMC | Li, le comportement électrochimique de l'électrode positive a été analysé par mode voltampérométrie à une vitesse de balayage de 0,05 mV/s entre 2,8 et 4,2 V vs Li/Li^+ et galvanostatique (à différents régimes de courant (C/20, C/10, C/4 et C/2) entre 2,2 et 4,2 V vs Li/Li^+).

Abstract

Nanosized carbon-coated lithium iron phosphate (LiFePO_4/C) particles were synthesized using a novel low-cost colloidal process with LiH_2PO_4 , FeCl_2 and anhydrous N-methylimidazole (NMI) as starting materials, following by a short annealing step at 600 °C. The $\sim 3\text{-}5$ nm thick carbon coating comes from the carbonization of molten salt NMIH^+Cl^- derived from NMI; the resulting carbon contents of the LiFePO_4/C powder is 2.53 wt.%. The materials were characterized by thermogravimetric and differential thermal analysis, differential scanning calorimetry, powder X-ray diffraction, field-emission scanning electron microscopy, transmission electron microscopy, atomic absorption spectroscopy, Raman spectroscopy, four-point probe method, cyclic voltammetry and galvanostatic cycling experiments in coin cells. The LiFePO_4 phase reveals agglomeration of semi-spherically particles with an average individual size of 35 ± 4 nm. Carbon-coated LiFePO_4 exhibits electronic conductivity of $1.4\times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ at room temperature causing a significant increase in rate capability. Cycling the cells between 2.2 and 4.2 V vs. Li^+/Li resulted in a discharge capacity of 164 mAh g^{-1} at the first cycle of C/20 and 162 mAh g^{-1} after 35 cycles, which corresponds to over 95% of the theoretical capacity of olivine LiFePO_4 .

Introduction

Lithium iron phosphate (LiFePO_4) is considered as a promising alternative to replace the existing cathode materials for lithium-ion batteries. This is due to many factors including its low cost, non-toxicity, thermal stability in the fully charged state, flat voltage plateau (3.45 V vs Li^+/Li) and long operation life. It exhibits a high theoretical specific capacity of 170 mAh g^{-1} . In spite of these advantages, LiFePO_4 has a poor Li^+ diffusion coefficient ($1.8 \times 10^{-18} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$) and an intrinsic low electronic conductivity (ca. 10^{-9} - $10^{-10} \text{ S cm}^{-1}$) at room temperature.¹⁻³ To surmount these drawbacks, various attempts have been made. First, reduce the grain size of the cathode particles to shorten its electron and Li^+ path within the particles. Second, increase its electron conductivity by coating the LiFePO_4 particles with carbon, usually by pyrolyzing organic compounds during the synthesis² or by adding a conductive organic compound such as carbon,⁴ graphene⁵ or polymers.⁶

The main role of carbon coating is to enhance the surface electronic conductivity of LiFePO_4 particles so that the active material can be fully utilized at high current rates. Carbon coating also reduces the particle size of LiFePO_4 by inhibiting particle growth agglomeration during sintering.⁷⁻¹⁰ Particle size reduction has been employed in a

number of studies as an effective method to improve the high-rate capacity and cycling stability of LiFePO_4 materials.^{8,11-13} Various studies have reported that annealing temperature control and particle size are crucial conditions to improve the high-rate capacity and cycling stability of LiFePO_4 materials.^{3,7,8} In general, a decrease in particle size to a nanometer scale enhances the ionic diffusion rate and increases lithium ion transport number.^{14,15} Disadvantages of carbon coating include high processing cost and reduced tap density (bulk density of a powder after compaction process) which may lead to low energy density of the battery cells.^{16,17}

Doping the LiFePO_4 structure with supervalent cations (less than 1% in molar content), such as Mg^{+2} , Al^{+3} , Ti^{+4} , Nb^{+5} , Zn^{+4} , Mo^{+6} , Cr^{+3} , V^{+5} , Co^{+2} and Cu^{+2} , has been reported to increase the electronic conductivity of the material by two to eight orders of magnitude.¹⁸⁻²² However, studies have shown that doping LiFePO_4 with Zr, Nb and Cr, for instance, may hinder Li diffusion by blocking the lithium diffusion channels.²³ Furthermore, doping may reduce the specific capacity of the sample when compared with the carbon-coated sample, not to mention also the cost of raw materials used in doping.²⁴

A variety of synthesis techniques have been reported to improve the battery performances of LiFePO_4/C cathode material. The most widely reported methods are based on solid-state or solution-based preparation. Despite its production of highly crystalline and hydroxyl free LiFePO_4 , the solid-state method suffers several drawbacks including high energy consumption (due in part to the high temperature

sintering), large particle size requirement and time consuming multi-step synthesis (10-24 h).³ Among the various techniques involved in solution-based methods, there is spray pyrolysis,^{25,26} co-precipitation,²⁷ sol-gel,^{28,29} hydrothermal^{30,31} and emulsion drying.³² It is important to mention that most of these methods use relatively expensive divalent iron compounds as iron sources also require a complex synthesis process or a long heating process including long reaction times (6-24 h) and production of large chemical and aqueous wastes. As a result, LiFePO₄/C becomes expensive and has not been widely commercialized.

For large-scale industrial applications, low processing cost and easy manufacturing are the primary requirements for any synthesis method. Commercial production of LiFePO₄/C powders have been prepared by two processes: mechanochemical activation (MA) and carbothermal reduction (CTR). The disadvantages of the MA process, that requires crushing and mixing of the precursors in a high energy ball mill, is its long processing cycle and high energy consumption, which inevitably increase the manufacturing cost. The milling time is normally 24 h, and the optimum sintering conditions are reported to be 600–700 °C for 4–24 h.³³⁻³⁶ At high sintering temperatures, the formation of impurity phases, such as Fe₂P and Fe₃P, were observed. The presence of Fe₂P impurities decreases the specific capacity and the cyclic stability of LiFePO₄. On the other hand, the CTR process, that uses reduction by carbon of Fe⁺³ species found in appropriate precursors, needs to be further

optimized to reduce the processing time and energy consumption while maintaining the performance by controlling the particle size and impurity content.

In this work, we report a novel and mild condition colloidal route to prepare carbon-coated LiFePO_4 particles, starting from LiH_2PO_4 and FeCl_2 with *N*-methylimidazole (NMI) as anhydrous organic solvent and excellent carbon source. The thermal, structural, chemical, electrical and electrochemical properties of the LiFePO_4 samples were investigated by thermogravimetric analysis (TGA/DTG), differential scanning calorimetry (DSC), powder X-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy, field-emission scanning electron microscopy / transmission electron microscopy (SEM/TEM), atomic absorption spectroscopy (AAS), four-point probe method, cyclic voltammetry (CV) and galvanostatic cycling experiments in coin cells.

Experimental

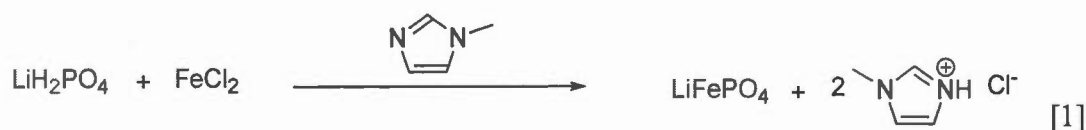
Materials

All chemicals used for the synthesis of LiFePO_4 were purchased from Aldrich and used without further purification. Lithium dihydrogen phosphate was purchased in 99.99% purity, anhydrous ferrous chloride was 98% pure and anhydrous *N*-methylimidazole (NMI) was 99.9% pure. The electrochemical coin cells were assembled using a lithium foil anode (Alfa Aesar, 99.9%), acetylene black (100%

pure), polyvinylidene fluoride binder, PVdF (Kynar KF Polymer, W#1100, 600 000 g/mol), anhydrous N-methyl-2-pyrrolidone, NMP (Aldrich, 99.5%) and carbon-coated Al foil (Exopack #2651). The electrolyte was LiPF_6 dissolved in a 1:1 (wt.%) mixture of ethylene carbonate (EC) and dimethyl carbonate (DMC) (BASF); a porous polypropylene film (Celgard 2500) was used as a separator.

Synthesis of lithium iron phosphate (LiFePO_4)

Lithium dihydrogen phosphate (LiH_2PO_4) (10 mmol, 1.030 g, 1.0 equiv) and anhydrous FeCl_2 (10 mmol, 1.267 g, 1.0 equiv) were dissolved in 120 mL of anhydrous N-methylimidazole, in an argon-filled glove box (VAC, argon, Praxair, 4.8 PP). The mixture was stirred at 45 °C for 24 h and the yellow precipitate was first filtered and dried overnight under vacuum. The dry product was heated in a tubular furnace (Lindberg /Blue M, model TF55035A-1) at 600 °C for one hour under vacuum to give a black powder of LiFePO_4/C . Formation of LiFePO_4/C (with 83% on yield) is shown in Equation 1:



Thermal, structural, chemical and electrical characterization

Thermal analyses (TGA and DSC) of as-synthesized powders of LiFePO_4 were carried out under nitrogen atmosphere in order to assess the thermal processes occurring during the annealing step (performed under vacuum). The samples were examined using a thermogravimetric analyzer (Seiko Instrument Inc., TG/TDA 6200) and a modulated differential scanning calorimeter, m-DSC (Mettler Toledo DSC 1).

X-ray diffraction (XRD, Siemens D-5000 coupled to a silicon detector and equipped with a $\text{Co-K}\alpha_1$ X-ray source ($\lambda=1.7890 \text{ \AA}$)) was used to determine the crystalline properties of the annealed samples. The data were collected in the 2θ range of $10-75$ ($^\circ 2\theta$), at a step-scan between 0.1 and 0.3 second per 0.01° at 25°C . An integrated Raman microscope system (RENISHAW inVia Raman Microscope), with an excitation wavelength supplied by an internal Ar^+ (514 nm) 5 mW laser, was used to determine the carbon structure of the carbon-coated LiFePO_4 particles. Field-emission scanning electron microscopy (FE-SEM, Hitachi S-4300 Se/N) was used to examine the nanostructure of the LiFePO_4 powder, whereas the thickness of the carbon layer surrounding the LiFePO_4 particles was observed with a high-resolution transmission electron microscope, HR-TEM (JEOL JEM-2100F TEM) operating at 200 kV.

Energy dispersive X-ray (EDX) analysis with 20 kV accelerating voltage was used to determine the chemical composition of the samples (except for lithium); the EDAX detector, model Sapphire, is integrated into the Hitachi scanning electron microscope.

The Li and Fe contents of the synthesized samples were confirmed by atomic absorption/emission spectrophotometry (AAS/AES, Varian, SpectrAA 220 FS). For that purpose, 30 mg of LiFePO_4 powder were dissolved in a 1% (v/v) aqueous solution of the concentrated acids HNO_3 : HCl (1:1 v/v). The carbon content of the carbon-coated sample was measured by elemental analysis (EAS1108 model, Fisons instruments S.P.A).

The electronic conductivity of the carbon-coated sample was measured on a disc-shaped pellet (12 mm diameter and 1.25 mm thick) using the four-point probe van der Pauw method. A home-built measuring station (Keithley instruments inc.: 7001 switch system, 6220 precision current source and 2000 multimeter) was employed.

Electrochemical measurements

The electrochemical properties of lithium iron phosphate samples were measured as follows. In an argon-filled glove box (H_2O and $\text{O}_2 < 1$ ppm), electrochemical coin cells were assembled using a lithium foil anode (1.54 cm^2) and 85% (wt.%) LiFePO_4/C powder mixed with 10% acetylene black and 5% PVdF dissolved in NMP as the cathode. The resulting cathode films were casted onto a carbon-coated Al foil, dried at 100°C for 24 h under vacuum and cut into a circle shape (1.76 cm^2). The active material loading was about 2.77 mg and the typical thickness of the active layer was 18 μm . The electrolyte was prepared by dissolving LiPF_6 in a 1:1 (wt.%)

mixture of ethylene carbonate (EC) and dimethyl carbonate (DMC), at 1 M concentration. Coin-type cells (CR2032) were assembled using a porous polypropylene film used as the separator (Celgard 2500). Cyclic voltammetry experiments were performed in the potential range of 2.2–4.2 V vs. Li^+/Li at a scanning rate of 0.05 mV s^{-1} using a multipotentiostat Solartron, model 1470, interfaced with a PC. The softwares CorrWare (version 2.80) and CorrView (version 2.70) from Scribner Associates were used to run the measurements and to collect the data. The cells were cycled galvanostatically at C/20, C/10, C/4 and C/2 rates, at a constant current density of 0.267 mA cm^{-2} for the 1C rate ($1\text{C} = 170 \text{ mAh g}^{-1}$), between 2.2 and 4.2 V at room temperature, using a galvanostat/potentiostat (VMP3 electrochemical station from Bio-Logic).

Results and Discussion

The temperature conditions for the synthesis of the nanocrystalline LiFePO_4 material were ascertained by thermogravimetric analysis (TGA); the TGA/DTG curves of amorphous LiFePO_4 are shown in Figure 1. As Figure 1 indicates, three obvious weight losses are noticed. The first one, occurring at 124°C , is associated with the loss of water absorbed by LiFePO_4 during preparation and the steep weight loss observed at 180°C is attributed to desorption of NMI (the boiling point of NMI is 198°C). The weight loss observed between 323°C and 368°C indicates the

carbonization of molten salt NMIH^+Cl^- derived from NMI (see Equation 1). The very small DTG peak observed at 243 °C is more difficult to relate properly (less obvious) to a given physicochemical or chemical process. No other weight losses are observed beyond 368 °C. Some of these peaks (the dehydration and the carbonization peaks) are in good agreement with those reported in the literature,³⁷ however their values may slightly differ as a consequence of the precursors and organic carbon source used.

The DSC curve exhibits two endothermic peaks at 128 °C and 193 °C, and one exothermic peak at 341 °C, as depicted in Figure 2. The endothermic peaks are associated with the evaporation of water and of the organic solvent NMI (NMI: b.p =198 °C), whereas the peak around 341 °C may be associated with the crystallization of LiFePO_4 following the carbonization of molten salt NMIH^+Cl^- , in good agreement with the TGA/DTG results. Yang *et al.*³⁸ reported decomposition and carbonization of organic materials before 350 °C. It is noteworthy that the DTG and DSC peaks are of the same relative intensities for the same process.

The X-ray diffraction patterns of the LiFePO_4 powder heated under vacuum at 600 °C for 1 h is shown in Figure 3. The diffraction peaks indicate that a transformation from an amorphous to a highly crystalline phase has occurred at this temperature. Such transformation is ascertained by comparing the recorded XRD pattern with the JCPDS card no 01-081-1173³⁹ allowing the identification of triphylite LiFePO_4 with orthorhombic crystal structure and *Pnma* space group, with the following

experimental lattice parameters: $a = 10.302 \text{ \AA}$, $b = 6.010 \text{ \AA}$, $c = 4.683 \text{ \AA}$ and unit-cell volume = 289.95 \AA^3 .⁴⁰ The sample lattice parameter values were calculated from the Miller indices (h , k , l) and the observed d_{hkl} spacing of the (101), (211) and (311) peaks as obtained using Bragg's law, with Equation 2 describing the orthorhombic *Pnma* space group:

$$\left(\frac{1}{d}\right)^2 = \left(\frac{h}{a}\right)^2 + \left(\frac{k}{b}\right)^2 + \left(\frac{l}{c}\right)^2 \quad [2]$$

The data are in good agreement with the corresponding constants of JCPDS data ($a = 10.332 \text{ \AA}$, $b = 6.010 \text{ \AA}$, $c = 4.692 \text{ \AA}$ and unit-cell volume = 291.35 \AA^3). The lattice parameters of the parent LiFePO_4 are consistent with those reported in the literature.⁴¹

The crystallite size (C.S.) was calculated using Scherrer's formula:

$$C.S. = \frac{0.9 \lambda}{B \cos \theta} \quad [3]$$

where λ is the wavelength of the X-ray radiation ($\lambda = 1.7890 \text{ \AA}$), B is the full-width-at-half maximum (FWHM) of the (200), (101), (111), (211) and (311) peaks in radians, and θ is the corresponding Bragg angle. The average crystallite size of the sample is estimated to be 25 nm. Several small fractions of impurities, due to the formation of $\text{Fe}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$, FePO_4 and Li_3PO_4 during the synthesis, were detected.

Figure 4 shows the Raman spectrum of the carbon structure in the LiFePO₄/C sample. As the spectrum indicates, a broad D peak (disordered carbon) corresponding to the sp³ coordinated carbon is observed at 1345 cm⁻¹, and a relatively intense broad G peak (first-order scattering of the E_{2g} vibrational mode in graphite sheets), that corresponds to the sp² coordinated carbon, is observed at 1575 cm⁻¹. The ratio of D to G band intensity (I_D/I_G) equals to 0.90, indicating a lower average size of sp² domains compared to natural graphite and a much higher structural disorder density due to the carbonization of molten salt NMiH⁺Cl⁻ (carbonization process discussed previously).⁴² Another small peak is observed at 950 cm⁻¹; this peak corresponds to the symmetric vibration of the PO₄ group of LiFePO₄.⁴³⁻⁴⁵

The nanostructure of the LiFePO₄ powder is clearly demonstrated by the scanning electron micrographs presented in Figure 5. The LiFePO₄ phase exhibits agglomeration of semi-spherically crystallites with an average individual size of about 35±4 nm ($n=12$ particles). Some small particles were agglomerated into larger secondary particles which are between 50 and 100 nm in size. For a seek of comparison, Rosaiah and Hussain⁴¹ prepared LiFePO₄ cathode by hydrothermal synthesis with grain size in the range 100-200 nm, while Yao *et al.*⁴⁶ reported LiFePO₄ particles synthesized by a solid-state route with grain size varying from 50 to 100 nm and encapsulated in 10 nm thick carbon cage. Vediappan *et al.*⁴⁷ reported that the primary particles prepared by hydrothermal synthesis are elongated spheroids of ~300 nm long, while the equatorial diameter was ~150 nm. Our results still

supersede those indicated above in terms of obtaining smaller size particles, though agglomeration may lead to larger secondary particles.

High-resolution transmission electron microscopy (HRTEM) images of LiFePO_4 particles are shown in Figure 6. A thin layer of carbon on the surface of the particles is clearly observed. The dark region represents LiFePO_4 particle and the light grey region is the carbon layer. Carbon is coated on the LiFePO_4 particles at a thickness of approximately 3-5 nm. The results obtained using NMI as the coating precursor are similar to those obtained using different carbon coatings. For example, Son *et al.*³⁷ reported that the thickness of the carbon coating layer on the LiFePO_4 particles synthesized utilizing a solid-state method, with adipic acid as the carbon source, was approximately 5 nm. On the other hand, Wang *et al.*⁴⁸ reported LiFePO_4 particles prepared by co-precipitation combined with in-situ polymerization that are coated with an amorphous carbon layer of about 3–5 nm thick resulting from carbonization of polyaniline. However, the effectiveness of the present method compared to other literature methods lies in the simplicity of obtaining the carbon-coated LiFePO_4 material in a relatively short time. The carbon layer plays a crucial role in the particle growth of LiFePO_4 during the annealing step and enhances the electronic conductivity of the material.^{37,49}

The stoichiometry of LiFePO_4 was determined using EDX, with an average Fe/P atomic ratio of 1.039 ± 0.038 ($n = 4$). The particle *in situ* carbon coating has also been detected by EDX analysis. The average Fe/Li atomic ratio, determined using AAS, is 1.003, which is very close to the nominal stoichiometry. The nanoparticles are highly conductive ($1.4 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ at 22°C) due to their high carbon content resulting from the decomposition reaction of NMI (more precisely of the molten salt NMIH^+Cl^-) during annealing. The resulting particle carbon content, determined by elemental analysis, is 2.53% by weight. Chen *et al.*⁵⁰ reported that the carbon content in LiFePO_4/C composite is 1.93 wt.% using one-step solid-state reaction to synthesize the active material and polyvinyl alcohol as the carbon source. The electronic conductivity of uncoated LiFePO_4 is $10^{-8} \text{ S cm}^{-1}$, while that of LiFePO_4/C is $9 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$.⁵⁰ The typical carbon coating needs to be dense, uniform, with percentage range from 1 to 3 wt.%.⁵¹ Different average sizes of carbon conductive sp^2 domains may explain the variation in LiFePO_4/C electronic conductivity value for both synthesis methods. This hypothesis cannot be confirmed, however, as no Raman spectrum is discussed by Chen *et al.*⁵⁰

The electrochemical properties of LiFePO_4 were investigated by carrying out galvanostatic charge–discharge tests and cyclic voltammetry experiments using coin-type cells. Figure 7 shows typical cyclic voltammograms (two cycles) of a LiFePO_4 electrode in the potential range of 2.2–4.2 V vs. Li^+/Li , at a scanning rate of 0.05 mV

s⁻¹ and at room temperature. Lithium ions are extracted from the LiFePO₄ structure during the anodic sweep (deinsertion), resulting in an oxidation peak at 3.54 V:



On the other hand, a potential scan from 4.2 V to 2.2 V results in a reduction peak at 3.32 V, which corresponds to lithium insertion to regenerate the LiFePO₄ structure (reverse process). The Fe³⁺/Fe²⁺ redox couple is hence involved in the gain and loss of electrons in the LiFePO₄ crystal structure during the lithium insertion/extraction process. The sharp oxidation and reduction peaks indicate that strong lithium intercalation and de-intercalation reaction occur for LiFePO₄ cathode.⁴¹ The small potential difference of about 0.22 V observed between the anodic and cathodic peaks indicates low ohmic resistance, high electrochemical reactivity and good reversibility on charge–discharge cycling.^{37,52-53} This narrow peak interval clearly indicates the enhancement of the electrode reaction reversibility by carbon-coating. The calculated formal potential value (3.43 V) is in excellent agreement with the potential corresponding to the cell charge and discharge plateaus (see below).

To study the capability of nanosized LiFePO₄/C under different environments of current rate during charging-discharging, Figure 8 displays the charge-discharge curves of the fabricated LiFePO₄/C cathode in a LiFePO₄-C | LiPF₆ 1 M-EC/DMC | Li cell, at different rates (C/20, C/10, C/4 and C/2), for the same potential range than that presented in Figure 7. As Figure 8 indicates, all the studied samples exhibit a

long and flat voltage plateau near 3.4 V (discharge), 3.5 V (charge), indicating a process with a two-phase interface between LiFePO_4 and FePO_4 responsible for the extraction and the insertion reactions of lithium ions, as reported by Padhi *et al.*¹ The specific capacity of LiFePO_4 is found to be 164 mAh g^{-1} at C/20 (theoretical capacity of 170 mAh g^{-1}). Increase of the discharge current to C/10, C/4 and C/2 gives electrode specific capacity of 156 mAh g^{-1} , 140 mAh g^{-1} and 120 mAh g^{-1} , respectively, indicating that the LiFePO_4/C cathode has good power capability. In comparison with other LiFePO_4/C cathodes, the electrochemical performance of LiFePO_4/C in the present study shows, as an example, same discharge capacity at C/10 and C/2 rates than LiFePO_4/C synthesized by the hydrothermal method.⁴¹ Using a test cell prepared by mixing 90 % of active material (85% in our study) with 5% of conductive agent and 5% of PVdF dissolved in NMP, discharge capacities of 140 mAh g^{-1} and 120 mAh g^{-1} were respectively observed at the above current rates (20th cycle).⁴¹ On the other hand, Yao *et al.*⁴⁶ reported the discharge capacity values of carbon-coated LiFePO_4 (prepared by a solid-state route with encapsulation by in-situ graphitized carbon cages) in a $\text{LiFePO}_4/\text{C} \mid \text{LiPF}_6 \text{ 1 M-EC/DMC} \mid \text{Li}$ battery. The electrochemical cells were assembled using a cathode prepared by mixing active material (80 wt.%) with (PVdF, 10 wt.%) and acetylene black (10 wt.%). The cell cycled galvanostatically delivered a discharge capacity of 155 and 145 mAh g^{-1} at C/10 and C/2 rate, respectively. Large areas of graphitic domains of the carbon cages

explain the high electronic conductivity of the cathode material (0.215 S cm^{-1}) and hence the very good discharge capacities at the higher C-rates.

A charge–discharge experiment was performed for the first 35 cycles at C/20 rate in order to investigate the positive electrode stability in the cell. Figure 9 shows the electrode specific capacity and discharge/charge ratio as a function of the cycle number. Cycling the cell between 2.2 and 4.2 V resulted in a discharge capacity of 164 mAh g^{-1} at the first cycle and 162 mAh g^{-1} after 35 cycles, which correspond to over 95% of the theoretical capacity of olivine LiFePO_4 . This confirms the stability of the carbon coating on LiFePO_4 particles. The uniform distribution of carbon coating may contribute to the very good rate capability of LiFePO_4/C . Indeed, such uniform distribution may increase direct interaction between the particles of active material, thus increasing the positive electrode electronic conductivity and contact with the electrolyte.

The discharge/charge ratio remained very close to 1.0 over the cycles, indicating that near 96% of the Li^+ ions that had been extracted from the LiFePO_4/C structure are reinserted during the following discharge. This behavior may be associated with the small size of the particles ($\sim 35 \text{ nm}$) which helps to reduce the transport distance for both electrons and Li-ions inside the LiFePO_4 crystalline structure.

Conclusion

Nanosized carbon-coated LiFePO_4 particles were successfully synthesized using a novel low-cost colloidal process with LiH_2PO_4 , FeCl_2 and anhydrous N-methylimidazole (NMI) as starting materials, following by annealing. The powder X-ray diffraction spectrum exhibits well crystallized peaks which correspond to orthorhombic olivine type structure with $Pnma$ space group; the average crystallite size of the sample is 25 nm. Scanning electron micrographs show that the LiFePO_4 phase reveals agglomeration of semi-spherically particles with an average individual size of 35 ± 4 nm. HRTEM images indicate that carbon is coated on the LiFePO_4/C particles at a thickness of approximately 3-5 nm, resulting in a material with 2.53% of carbon and without any iron impurities. The nanoparticles are highly conductive ($1.4 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ at 22°C). The cells are characterized by a long and flat voltage plateau near 3.4 V (discharge) and 3.5 V (charge) vs. Li^+/Li . Cycling the cells between 2.2 and 4.2 V resulted in a discharge capacity of 164 mAh g^{-1} at the first cycle at C/20 and 162 mAh g^{-1} after 35 cycles, which correspond to over 95% of the theoretical capacity of olivine LiFePO_4 .

Acknowledgments

This work was financially supported by the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC). The authors would like to thank Mr. M. Preda (Département des sciences de la Terre et de l'atmosphère, Université du Québec à Montréal) for recording the XRD patterns and Mr. R. Lapointe (from the same department) for the SEM pictures and EDX analyses. We also thank Professor S. Schougaard for the access to his laboratory for the assembling and electrochemical characterization of coin cells. Professor A. ElDouhaibi is gratefully acknowledged for revising the paper.

References

- [1] A.K. Padhi, K.S. Nanjundaswamy, J.B. Goodenough, Phospho-olivines as positive electrode materials for rechargeable lithium batteries, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 1188 (1997).
- [2] N. Ravert, Y. Chouinard, J. F. Magnan, S. Besner, M. Gauthier, and M. Armand, Electroactivity of natural and synthetic triphylite, *J. Power Sources*, **97–98**, 503 (2001).
- [3] A. Yamada, S. C. Chung, and K. Hinokuma, Optimized LiFePO_4 for Lithium Battery Cathodes, *J. Electrochem. Soc.*, **148**, 224 (2001).
- [4] H. Huang, S. C. Yin, and L. F. Nazar, Approaching Theoretical Capacity of LiFePO_4 at Room Temperature at High Rates, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **4**, A170 (2001).
- [5] Y. Ding, Y. Jiang, F. Xu, J. Yin, H. Ren, Q. Zhuo, Z. Long, and P. Zhang, Preparation of nano-structured LiFePO_4 /graphene composites by co-precipitation method, *Electrochem. Commun.*, **12**, 10 (2010).
- [6] Y. H. Huang and J. B. Goodenough, High-Rate LiFePO_4 Lithium Rechargeable Battery Promoted by Electrochemically Active Polymers, *Chem. Mater.*, **20**, 7237 (2008).

- [7] A. Yamada, S. Nishimura, H. Koizumi, R. Kanno, S. Seki, Y. Kobayashi, H. Miyashiro, J. Dodd, R. Yazami, and B. Fultz, Intermediate Phases in Li_xFePO_4 , *Mater. Res. Symp. Proc.*, **972**, AA13 (2007).
- [8] C. Delacourt, P. Poizot, S. Levasseur, and C. Masquelier, Size Effects on Carbon-Free LiFePO_4 Powders: The Key to Superior Energy Density, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **9**, A352 (2006).
- [9] M. A. E. Sanchez, G. E. S. Brito, M. C. A. Fantini, G. F. Goya, and J. R. Matos, Synthesis and characterization of LiFePO_4 prepared by sol-gel technique, *Solid State Ionics*, **177**, 497 (2006).
- [10] Y. Lin, M. X. Gao, D. Zhu, Y. F. Liu, and H. G. Pan, Effects of carbon coating and iron phosphides on the electrochemical properties of LiFePO_4/C , *J. Power Sources*, **184**, 444 (2008).
- [11] C. R. Sides, F. Croce, V. Y. Young, C. R. Martin, and B. Scrosati, A High-Rate, Nanocomposite LiFePO_4 /Carbon Cathode, *Electrochem. Solid State Lett.* **8**, A484 (2005).
- [12] B. K. Kang and G. Ceder, Battery materials for ultrafast charging and discharging, *Nature*, **458**, 190 (2009).
- [13] G. T. Fey, Y. G. Chen and H. M. Kao, Electrochemical properties of LiFePO_4 prepared via ball-milling *J. Power Sources*, 189, 169 (2009).

- [14] K. Saravanan, P. Balaya, M. V. Reddy, B. V. R. Chowdari, and J. J. Vittal, Storage performance of LiFePO_4 nanoplates, *J. Mater. Chem.*, **19**, 605 (2008).
- [15] D. Kim, J. Lim, E. Choi, J. Gim, V. Mathew, Y. Paik, H. Jung, W. Lee, D. Ahn, S. Paek, and J. Kim, Synthesis of highly crystalline olivine-type LiFePO_4 nanoparticles by solutoion-based reactions, *Surface Review and Letters*, **17**, 111 (2010).
- [16] Z. Chen and J.R. Dahn, Reducing carbon in LiFePO_4/C composite electrodes to maximize specific energy, volumetric energy, and tap density, *J. Electrochem. Soc.*, **149**, A1184 (2002).
- [17] S. T. Yang, N. H. Zhao, H. Y. Dong, J. X. Yang, and H. Y. Yue, Synthesis and characterization of LiFePO_4 cathode material dispersed with nano-structured carbon, *Electrochem. Acta*, **51**, 166 (2005).
- [18] S. Y. Chung, J. T. Bloking, and Y. T. Chiang, Electronically conductive phospho-olivines as lithium storage electrodes, *Nat. Mater.*, **1**, 123 (2002).
- [19] G. X. Wang, S. Needham, J. Yao, J. Z. Wang, R. S. Liu, and H. K. Liu, A study on LiFePO_4 and its doped derivatives as cathode materials for lithium-ion batteries, *J. Power Sources*, **159**, 282 (2006).
- [20] C. S. Sun, Y. Zhang, X.J. Zhang, and Z. Zhou, Structural and electrochemical properties of Cl-doped LiFePO_4/C , *J. Power Sources*, **195**, 3680 (2010).

- [21] G. X. Wang, S. L. Bewlay, K. Konstantinov, H. K. Liu, S. X. Dou, and J. H. Ahn, Physical and electrochemical properties of doped lithium iron phosphate electrodes, *Electrochem. Acta*, **50**, 443 (2004).
- [22] T. H. Teng, M. R. Yang, S. H. Wu and Y. P. Chiang, Electrochemical properties of $\text{LiFe}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{PO}_4$ /carbon cathode materials prepared by ultrasonic spray pyrolysis, *Solid-State Commun.*, **142**, 389 (2007).
- [23] M. Wagemaker, B. L. Ellis, D. Lutzenkirchen-Hecht, F. M. Mulder, and L. F. Nazar, Proof of supervalent doping in olivine LiFePO_4 , *Chem. Mater.*, **20**, 6313 (2008).
- [24] W. J. Zhang, Comparison of the rate capacities of LiFePO_4 cathode materials, *J. Electrochem. Soc.*, **157**, A1040 (2010).
- [25] S. H. Ju and Y. C. Kang, LiFePO_4/C cathode powders prepared by spray pyrolysis from the colloidal spray solution containing nano-sized carbon black, *Materials Chemistry and Physics*, **107**, 328 (2008).
- [26] M. Konarova and I. Taniguchi, Preparation of LiFePO_4/C composite powders by ultrasonic spray pyrolysis followed by heat treatment and their electrochemical properties, *Materials Research Bulletin*, **43**, 3305 (2008).

- [27] G. Arnold, J. Garche, R. Hemmer, S. Ströbele, C. Vogler, and M. Wohlfahrt-Mehrens, Fine-particle lithium iron phosphate LiFePO_4 synthesized by a new low-cost aqueous precipitation technique, *J. Power Sources*, **119–121**, 247 (2003).
- [28] G. X. Wang, S. Bewlay, J. Yao, J. H. Ahn, S. X. Dou, and H. K. Liu, Characterization of $\text{LiM}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ (M= Mg, Zr, Ti) Cathode Materials Prepared by the Sol-Gel Method, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **7**, A503 (2004).
- [29] Y. Hu, M. M. Doeff, R. Kostecki, and R. Fiñones, Electrochemical performance of sol-gel synthesized LiFePO_4 in lithium batteries, *J. Electrochem. Soc.*, **151**, A1279 (2004).
- [30] J. Chen, M. J. Vacchio, S. Wang, N. Chernova, P. Y. Zavalij, and M. S. Whittingham, The hydrothermal synthesis and characterization of olivines and related compounds for electrochemical applications, *Solid- State Ionics*, **178**, 1676 (2008).
- [31] S. Yang, P. Y. Zavalij, and M. S. Whittingham, Hydrothermal synthesis of lithium iron phosphate cathodes, *Electrochem. Commun.*, **3**, 505 (2001).
- [32] T.-H. Cho and H.-T. Chung, Synthesis of olivine-type LiFePO_4 by emulsion-drying method, *J. Power Sources*, **133**, 272 (2004).
- [33] K. Wang, R. Cai, T. Yuan, X. Yu, R. Ran, and Z. Shao, Process investigation, electrochemical characterization and optimization of LiFePO_4/C composite from

mechanical activation using sucrose as carbon source, *Electrochim. Acta*, **54**, 2861 (2009).

[34] M. Konarova and I. Taniguchi, Physical and electrochemical properties of LiFePO_4 nanoparticles synthesized by a combination of spray pyrolysis with wet ball-milling, *J. Power Sources*, **194**, 1029 (2009).

[35] H.C. Kang, D. K. Jun, B. Jin, E. M. Jin, K. H. Park, H. B. Gu, and K. W. Kim, Optimized solid-state synthesis of LiFePO_4 cathode materials using ball-milling, *J. Power Sources*, **179**, 340 (2008).

[36] M. Maccario, L. Croguennec, A. Wattiaux, E. Suard, F. Le Cra, and C. Delmas, C-containing LiFePO_4 materials—Part I: Mechano-chemical synthesis and structural characterization, *Solid- State Ionics*, **179**, 2020 (2008).

[37] C. G. Son, H. M. Yang, G. W. Lee, A. R. Cho, V. Aravindan, H. S. Kim, W. S. Kim, and Y. S. Lee, Manipulation of adipic acid application on the electrochemical properties of LiFePO_4 at high rate performance, *Journal of Alloys and Compounds*, **509**, 1279 (2011).

[38] M. R. Yang, W. H. Ke, and S.H. Wu, Preparation of LiFePO_4 powders by co-precipitation, *J. Power Sources*, **146**, 540, (2005).

- [39] V. A. Streltsov, E. L. Elokoneva, V. G. Tsirelson, and N. K. Hansen, Multipole analysis of the electron density in triphylite, LiFePO_4 , using X-ray diffraction data, *Acta Crystallogr. B.*, **49**, 147 (1993).
- [40] D. Cho and P. N. Kumta, Surfactant based sol–gel approach to nanostructured LiFePO_4 for high rate Li-ion batteries, *J. Power Sources*, **163**, 1064 (2007).
- [41] P. Rosaiah and O.M. Hussain, Microscopic and spectroscopic properties of hydrothermally synthesized nano-crystalline LiFePO_4 cathode material, *Journal of Alloys and Compounds*, **13**, 614, (2014).
- [42] K. Saravanan, Jagadese J. Vittal, M. V. Reddy, B. V. R. Chowdari, and P. Balaya, Storage performance of $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ nanoplates ($x=0, 0.5$, and 1), *J. Solid State Electrochem.*, **14**, 1755 (2010)
- [43] M. M Doeff, Y. Hu, F. McLarnon, and R. Kostecki, Effect of surface carbon structure on the electrochemical performance of LiFePO_4 , *Electrochem. Solid-State Lett.* **6**, A207 (2003)
- [44] M. M. Doeff, Y. Hu, R. Kostecki, and R. Finones, Electrochemical Performance of Sol-Gel Synthesized LiFePO_4 in Lithium Batteries, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **151**, A1279 (2004).
- [45] M. M. Doeff, J. D.Wlox, R. Kostecki, and G. Lau, Optimization of carbon coatings on LiFePO_4 , *J. Power Sources*, **163**, 180 (2006).

- [46] B. Yao, Z. Ding, J. Zhang, X. Feng, and L. Yin, Encapsulation of LiFePO_4 by in-situ graphitized carbon cage towards enhanced low temperature performance as cathode materials for lithium ion batteries, *J. Solid-State Chem.*, **216**, 9 (2014).
- [47] K. VEDIAPPAN, A. GUERFI, V. GARIÉPY, G. P. DEMOPOULOS, P. HOVINGTON, J. TROTTIER, A. MAUGER, C.M. JULIEN, and K. ZAGHIB, Stirring effect in hydrothermal synthesis of nano C- LiFePO_4 , *J. Power Sources*, **266**, 99 (2014).
- [48] Y. Wang, B. Sun, J. Park, W. S. Kim, H. S. Kim, and G. Wang, Morphology control and electrochemical properties of nanosize LiFePO_4 cathode material synthesized by co-precipitation combined with in situ polymerization, *Journal of Alloys and Compounds*, **509**, 1040 (2011).
- [49] M. Konorova and I. Taniguchi, Preparation of carbon coated LiFePO_4 by a combination of spray pyrolysis with planetary ball-milling followed by heat treatment and their electrochemical properties, *Powder Technol.*, **191**, 111 (2009).
- [50] H. Chen, Y. Chen, W. Gong, K. Xiang, B. Sun, and J. Liu, Preparation and electrochemical performance of LiFePO_4/C composite with network connections of nano-carbon wires, *Materials Letters*, **65**, 559 (2011).
- [51] A. Awarke, S. Lauer, S. Pischinger, and M. Wittler, Percolation–tunneling modeling for the study of the electric conductivity in LiFePO_4 based Li-ion battery cathodes, *J. Power Sources*, **196**, 405 (2011).

- [52] L. Wang, H. Wang, Z. Liu, C. Xiao, S. Dong, P. Han, Z. Zhang, X. Zhang, C. Bi, and G. Cui, A facile method of preparing mixed conducting LiFePO_4 /graphene composites for lithium-ion batteries, *Solid-State Ionics*, 181, 1685 (2010).
- [53] N. J. Yun, H-W. Ha, K. H. Jeong, H-Y. Park, and K. Kim, Synthesis and electrochemical properties of olivine-type LiFePO_4 /C composite cathode material prepared from a poly(vinyl alcohol)-containing precursor, *J. Power. Sources*, **160**, 1361 (2006).

Figure Captions

Figure 1. TGA (black) and DTG (blue) curves for amorphous LiFePO_4 recorded over the temperature range from 0 °C to 800 °C at a heating rate of 5 °C min^{-1} in nitrogen atmosphere at 100 mL min^{-1} flow rate.

Figure 2. DSC curve for amorphous LiFePO_4 recorded over the temperature range from 0 °C to 450 °C at a heating rate of 10 °C min^{-1} in nitrogen atmosphere at 50 mL min^{-1} flow rate.

Figure 3. X-ray powder diffraction pattern (Co K_α radiation) of crystalline LiFePO_4 obtained by heating the amorphous sample at 600 °C for 1 h under vacuum.

Figure 4. Raman spectrum of LiFePO_4/C powder.

Figure 5. SEM images of LiFePO_4/C powder.

Figure 6. HRTEM images of carbon-coated LiFePO_4 particles.

Figure 7. Cyclic voltammograms for the initial 2 cycles of LiFePO_4/C , sintered at 600 °C for 1 h, studied in the cell $\text{LiFePO}_4/\text{C} \mid \text{LiPF}_6 \text{ 1 M-EC/DMC} \mid \text{Li}$, between 2.2 V and 4.2 V vs Li^+/Li at 20 °C.

Figure 8. Initial charge-discharge curves of LiFePO_4/C in the cell $\text{LiFePO}_4/\text{C} \mid \text{LiPF}_6$ 1 M-EC/DMC $\mid \text{Li}$, studied between 2.2 V and 4.2 V vs Li^+/Li at 20 °C, at different rates.

Figure 9. Discharge capacity and discharge/charge ratio vs cycle number for the cell $\text{LiFePO}_4/\text{C} \mid \text{LiPF}_6$ 1 M-EC/DMC $\mid \text{Li}$ studied between 2.2 V and 4.2 V vs Li^+/Li at 20 °C, at C/10 rate ($J = 0.0206 \text{ mA cm}^{-2}$).

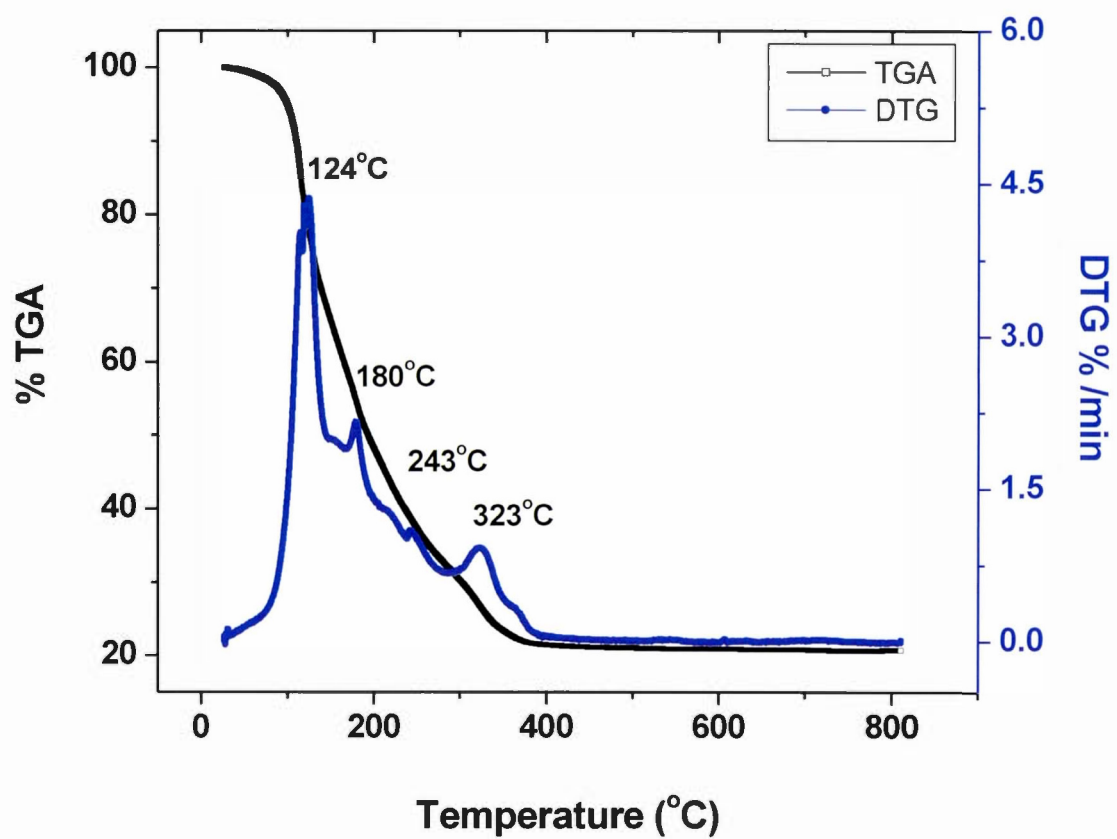
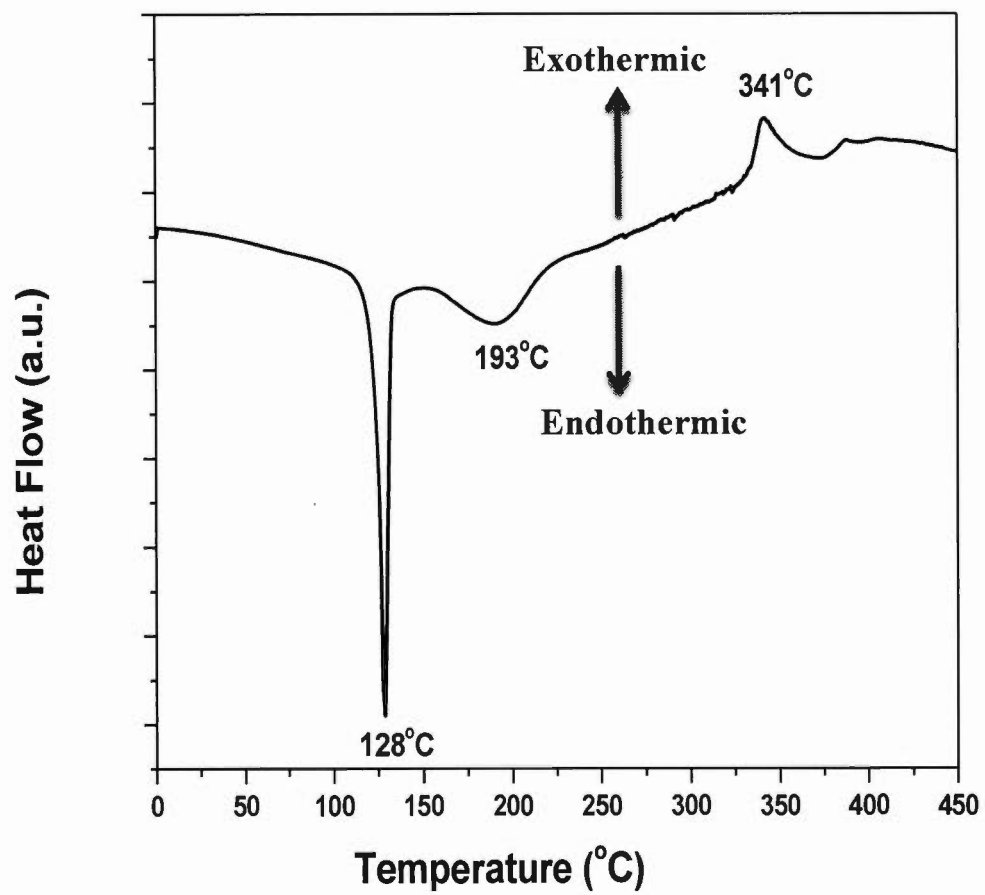


Figure 1

**Figure 2**

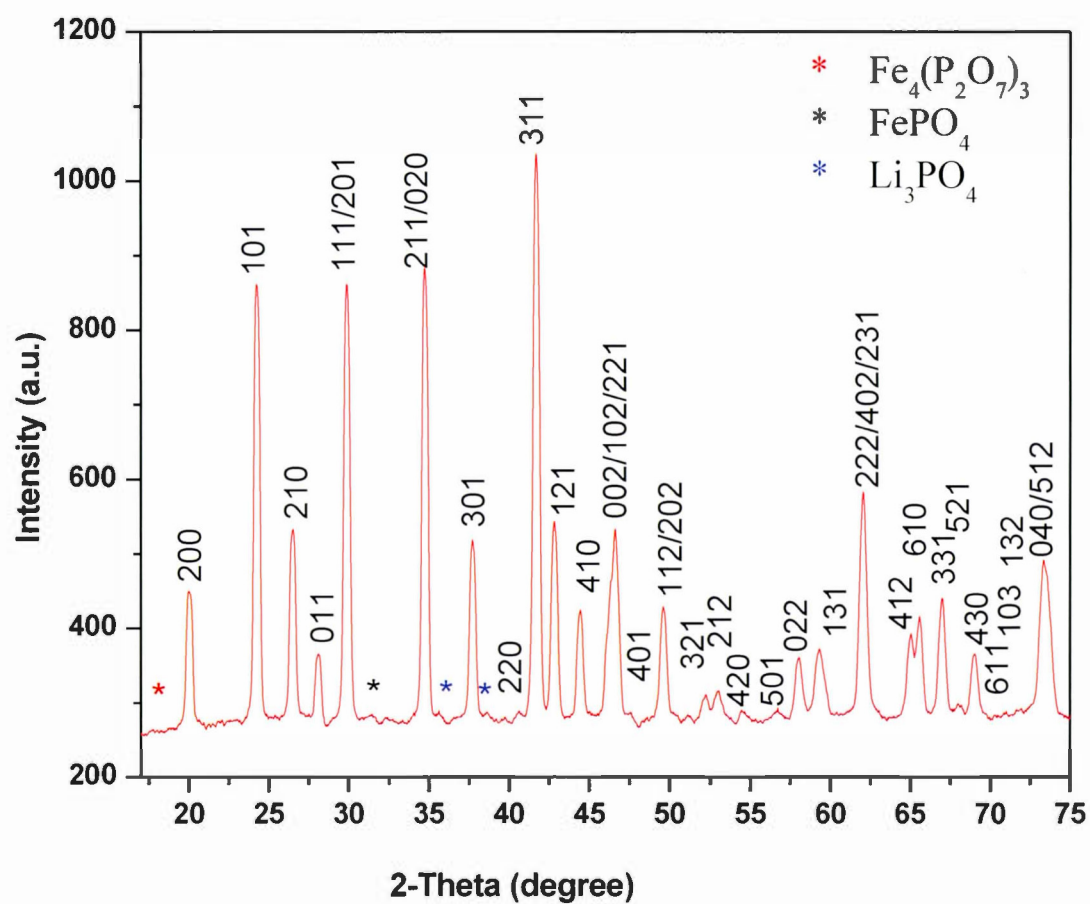
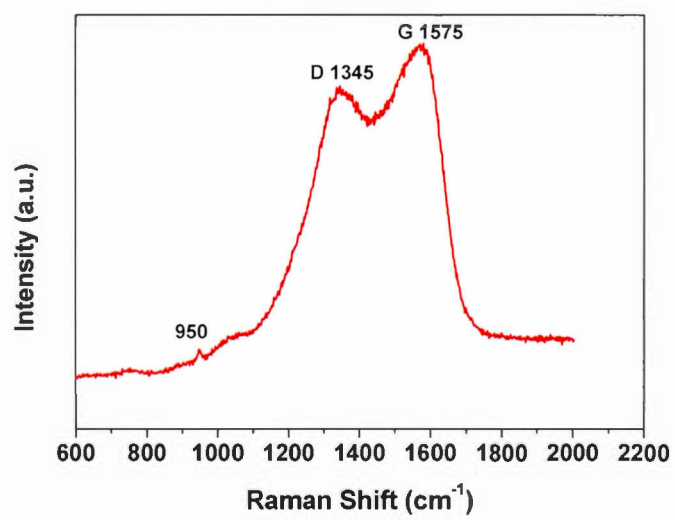


Figure 3

**Figure 4**

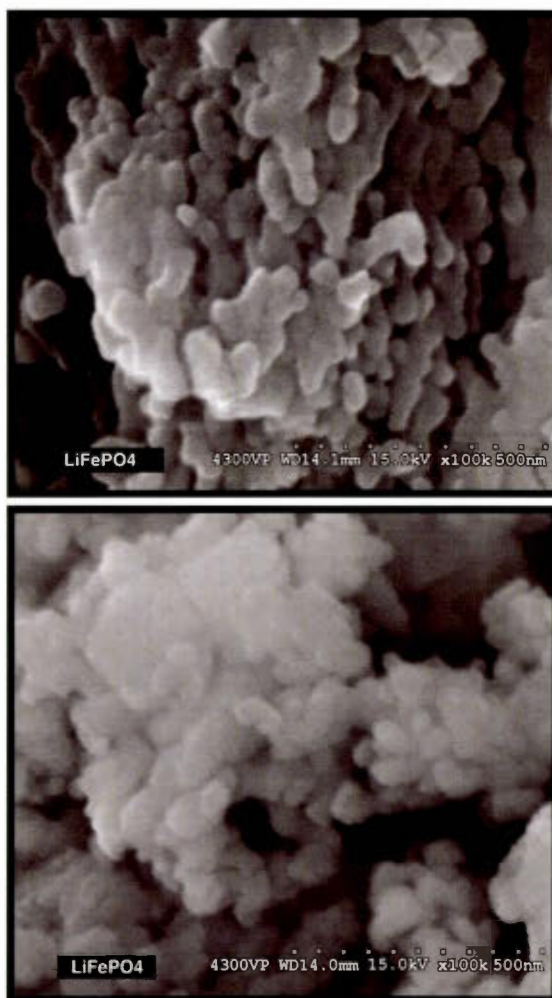
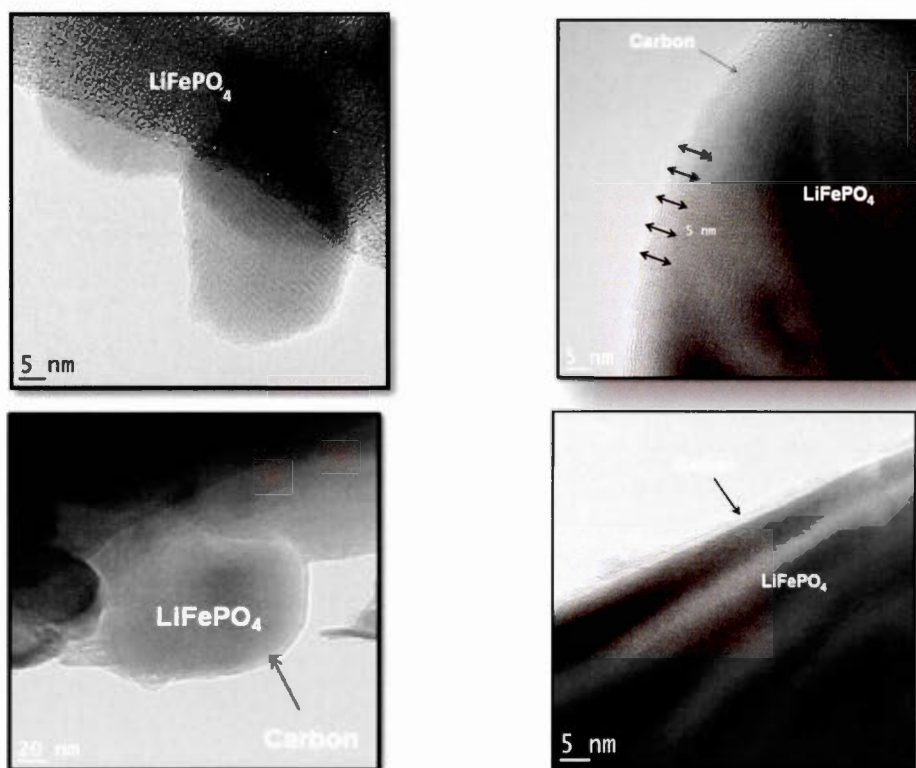
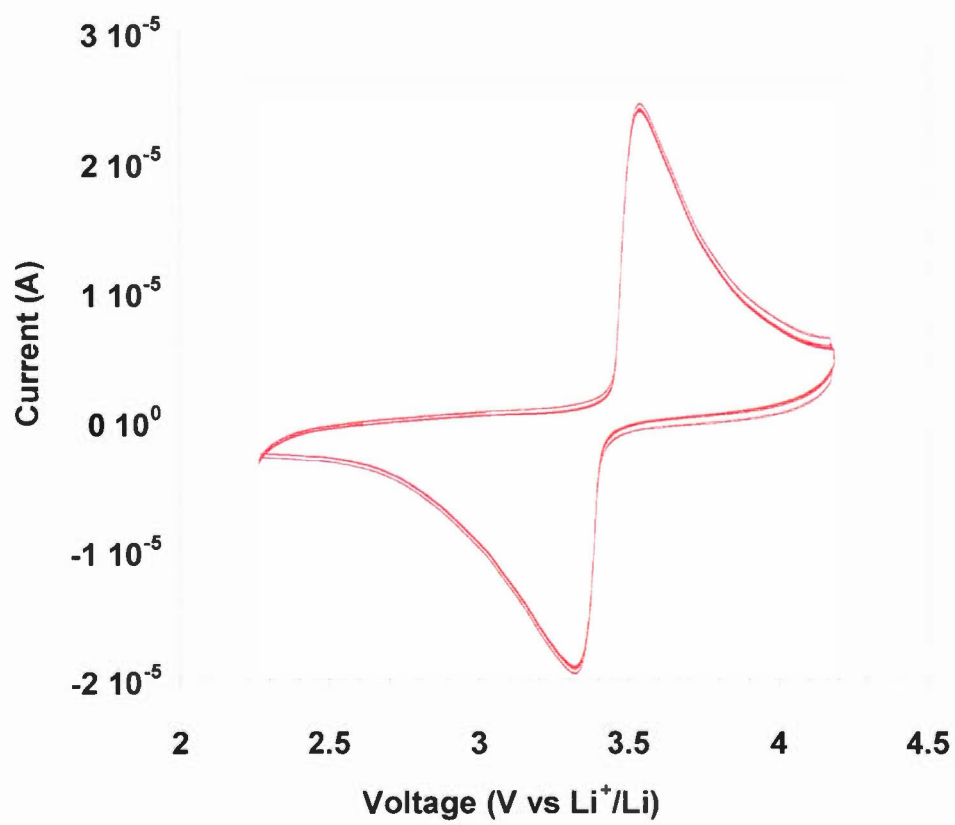


Figure 5

**Figure 6**

**Figure 7**

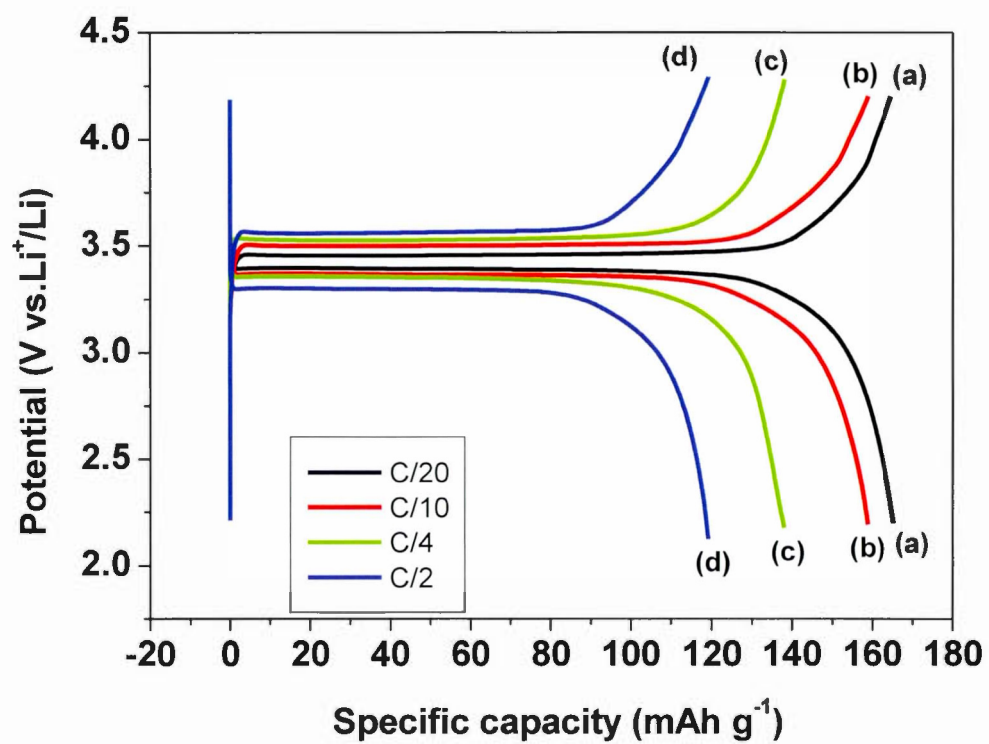


Figure 8

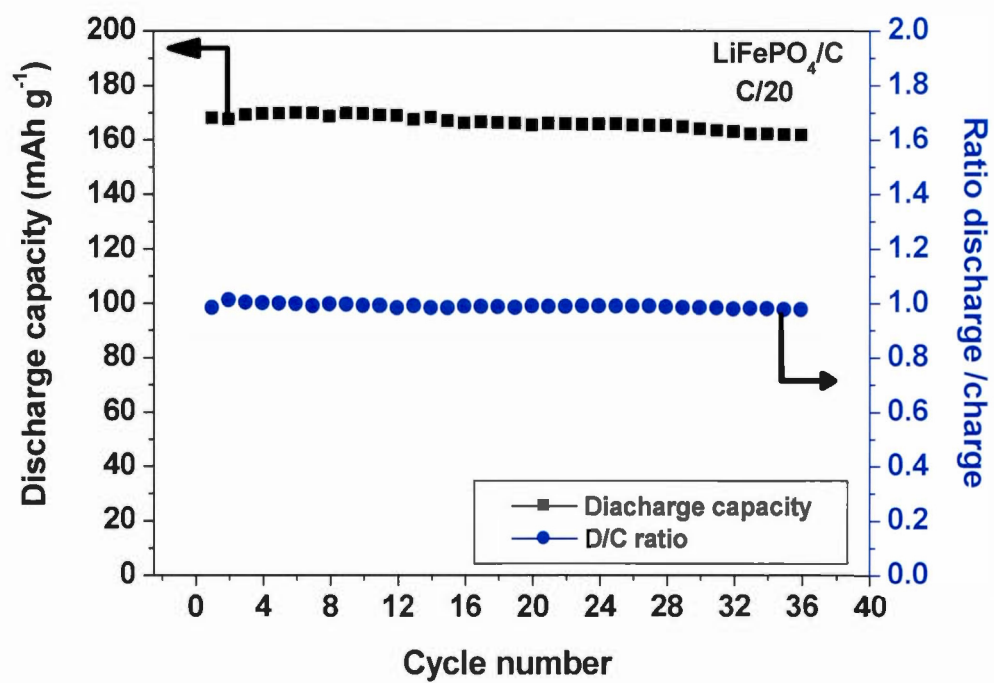


Figure 9

CHAPITRE IV

ARTICLE II

SUBMITTED TO JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS, MARCH 21, 2017

LiFe_{0.5}Mn_{0.5}PO₄/C Prepared Using a Novel Colloidal Route as a Cathode Material for Lithium Batteries

Sana Dhaybi ^a, Benoît Marsan ^{a,*}

^a *Département de chimie, NanoQAM, Université du Québec à Montréal, C.P. 8888,*

Succursale Centre-ville, Montréal, QC, H3C 3P8, Canada

* E-mail: marsan.benoit@uqam.ca

Tel.: +1-514-987-3000 ext. 7980

Fax: +1-514-987-4054

Contribution—Avancement

Ce deuxième article consiste en l'étude d'une autre composition de matériau actif de l'électrode positive de la famille des olivines, $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ tel que $x = 0,5$. Ma contribution dans cet article ainsi que celle du Pr. Benoît Marsan sont identiques à celles citées pour le premier article.

$\text{LiFe}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{PO}_4$ a été préparé en utilisant la même méthode de synthèse colloïdale que celle pour l'obtention des particules de LiFePO_4 enrobées de carbone rapportée dans notre premier article, en prenant bien soin d'optimiser les conditions expérimentales afin d'obtenir un composé avec la bonne stœchiométrie et démontrant d'excellentes performances électrochimiques. Pour cela, la proportion du précurseur MnCl_2 a dû être augmentée afin de compenser pour la faible réactivité du manganèse qui menait autrement à un matériau avec un déficit important en cet élément. De plus, un recuit sous vide à 650°C pendant 3 h a été choisi afin d'augmenter suffisamment la cristallinité du matériau et de former une couche de carbone à partir du liquide ionique formé *in situ*. En substituant 50% du fer par 50% de manganèse, nous avons réussi à atteindre une tension de pile plus élevée en raison de la présence du couple redox $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$.

Dans ce chapitre, toutes les propriétés thermiques, structurales, électriques et électrochimiques de particules de $\text{LiFe}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{PO}_4$ synthétisées ont été étudiées par différentes techniques d'analyse, comme dans le cas du premier article. Dans un premier temps, les propriétés thermiques de $\text{LiFe}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{PO}_4$ amorphe ont été examinées par l'analyse thermogravimétrique et par calorimétrie différentielle à

balayage pour évaluer la stabilité du matériau d'électrode positive en fonction de la température. Ensuite, les propriétés morphologiques de $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$ enrobées de carbone ont été étudiées à travers l'analyse par diffraction des rayons X, la spectroscopie Raman, la microscopie électronique à balayage et la microscopie électronique à transmission. Les analyses quantitatives de lithium et de fer ont été obtenues par absorption atomique à la flamme; le phosphore n'a pas été analysé par cette méthode. Par ailleurs, l'analyse par EDX a été employée afin de déterminer la composition chimique des particules de $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4/\text{C}$ de manière semi-quantitative. Cette méthode a permis d'avoir une idée sur le rapport atomique Fe/P; le lithium n'a pas été analysé par cette méthode. Par ailleurs, les mesures de conductivité électronique ont été réalisées en utilisant la méthode à quatre pointes. Finalement, en utilisant une pile bouton de configuration $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4/\text{C} \mid \text{LiPF}_6 \text{ 1 M-EC/DMC} \mid \text{Li}$, le comportement électrochimique de l'électrode positive a été analysé par (i) voltampérométrie cyclique entre 2,8 et 4,2 V vs. Li^+/Li et (ii) mode galvanostatique à différents régimes de courant entre 2,2 et 4,2 V vs. Li^+/Li .

ABSTRACT

A new colloidal route for the preparation of $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4/\text{C}$ nanocomposite cathode material for lithium batteries is revealed. The method uses lithium dihydrogen phosphate (LiH_2PO_4), ferrous chloride (FeCl_2) and manganese chloride (MnCl_2) in stoichiometric amounts with N-methylimidazole (NMI) as the solvent and carbon source. The coating process is performed at $650\text{ }^\circ\text{C}$ for 3 h under vacuum. Elemental analysis shows a carbon content of 3.71 wt.%, rendering the material to exhibit excellent electronic conductivity ($9.29 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ at room temperature) and a significant increase in rate capability. Scanning electron and high-resolution transmission electron microscopy (SEM/HRTEM) images exhibited particles of uniform size (around 40-60 nm) that are covered by a 3–6 nm thick carbon layer. At a C/20 discharge rate and between 2.2 and 4.2 V vs. Li^+/Li , the cell delivers a high capacity (140 mAh g^{-1}) at the first cycle. The electrode stability was studied at C/10 rate, with only a small decrease (3.9 %) of discharge capacity over 100 cycles, which suggests that the new synthesis method for carbon-coated $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$ material is very promising.

1. Introduction

Lithium-ion batteries (LIB) have attracted much interest in recent years. Their applications in electronic devices have urged continuous research among the scientific community. Their high performance has placed them as ideal power sources for electrical vehicles whose manufacture and use have played a huge role on fuel and environmental issues [1,2]. The cathode material of LIBs is usually made of olivine-type LiMPO_4 compounds ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$); some of these compounds have shown good charge/recharge tolerance, high voltage (up to 5.1 V) and good capacity, in addition to their low cost. However, some of these cathodes may contain either toxic element such as cobalt or costly material such as Co and Ni. LiFePO_4 has attracted particular interest among all other olivine-type cathode materials due to its ease of synthesis, environmental friendliness, and the low cost and availability of the starting materials [3-7]. However, a major drawback of this material is its very low electronic conductivity (*ca.* $10^{-9} - 10^{-10} \text{ S cm}^{-1}$ at room temperature) and low Li^+ diffusion rate (*ca.* $1.8 \times 10^{-14} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ at room temperature) which may deter the movement of electrons and Li^+ transport in the electrochemical reactions [3,8,9]. In order to overcome such limitations, many methods were introduced such as coating with electronically conductive materials like carbon [10-12] or silver [13,14], doping with other metals like Mg^{+2} , Al^{+3} , Ti^{+4} , Nb^{+5} , Zn^{+4} , Mo^{+6} , Cr^{+3} , V^{+5} , Co^{+2} and Cu^{+2} to

improve the electrochemical properties [8,15-18], and developing methods to tune the morphology of the particles involved [19-23].

Manganese ions are most commonly used as doping materials with LiFePO_4 due to the formation of $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ compounds, which exhibit positive electrochemical properties and high energy density with high potential of the $\text{Mn}^{+3}/\text{Mn}^{+2}$ redox couple at 4.1 V vs. Li^+/Li [24-27]. Kurosumi *et al.* [28] and others [29,30-32] reported the change in the electronic structure of $\text{Li}_x\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$ through the charge process and found that the oxidation of Fe^{+2} to Fe^{+3} ions proceeds while Li^+ ions are extracted from the $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$ structure. Upon deeper charging, the oxidation of Mn^{+2} to Mn^{+3} ions partially occurs while Li^+ ions are extracted from the newly formed $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$ structure. Reports have suggested that the oxidation reaction $\text{Fe}^{+2} \rightarrow \text{Fe}^{+3}$ occurs at 3.4 V vs. Li^+/Li , while that for $\text{Mn}^{+2} \rightarrow \text{Mn}^{+3}$ occurs at ~ 4.1 V [33,34].

Carbon coating can also improve the efficiency of the positive electrode in many ways. It increases the electronic conductivity of LiFePO_4 as well as that of $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ by providing connections between active particles that allows for better electron transfer, thus influencing cycling and rate performances [35]. Carbon coating also prevents the oxidation of Fe^{+2} to Fe^{+3} as well as the growth of particles that may occur during the annealing process [36]. Variation of particle size may affect the charge-discharge process and is a critical factor in determining the cell performance. The smaller the particle size, the larger the material surface area and the better the

electrochemical performance (shorten the diffusion path length for both electrons and Li^+ ions). The percentage of carbon coated on $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ depends on the carbon source and plays an important role in improving the cathode conductivity. Low percentages of carbon can provide more of the active material, and typical percentages range from 1 to 3 % by weight [37].

Yoncheva *et al.* [36] reported the preparation of $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ solid solutions coated with carbon using formates as the carbon source, and obtained weight percentages of C that vary between 2.3 % (for $x=0$), 1.6 % (for $x=1$), and 2.1 % for $x=0.5$. Although these authors obtained a discharge capacity of 120 mAh g^{-1} at C/20 rate ($x=0.5$), the preparation of the carbon-coated material was lengthy and tedious. On the other hand, Xu *et al.* [37] studied the electrochemical properties of C-coated $\text{LiFe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{PO}_4$ as cathode material with 10 wt% C using one-step solid-state reaction method with glucose as the coating source. This research group was able to improve the discharge capacity to a maximum of 154.1 mAh g^{-1} at C/10 rate, but the high percentage of C in the coated material was an obstacle with less active material in the positive composite electrode. In addition, the preparation method was tedious and an annealing temperature of 700°C was required for a 12 h period.

Paolella *et al.* [38] reported the colloidal synthesis of $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$ platelet-shaped nanocrystals exhibiting unique redox behavior (a single broad peak was observed in the cyclic voltammogram instead of the expected two peaks) compared to those prepared via a standard hydrothermal synthesis. Their findings demonstrated

that the electrochemical performance of the material was mainly affected by the degree of cations mixing in the olivine lattice. Though very good results in terms of electrochemical performance were obtained (150 mAh g⁻¹ at C/20 rate with 90 % capacity retention), the preparation of the material was still lengthy, including a reductive annealing step up to 12 h for carbon coating, and the particle size obtained (10 nm thick and 70 nm wide) had a slight limitation on electrochemical performance [38].

Therefore, it remains a challenge to devise a method that compromises between the ease of preparation of LiFe_{0.5}Mn_{0.5}PO₄ and its cycle performance. Our group has been interested in the development of lithium batteries in terms of the challenges discussed above, and we have been successful in obtaining very good results in this regard with LiFePO₄. We have reported a low-cost and simple colloidal route for the preparation of carbon-coated lithium iron phosphate (LiFePO₄/C) using LiH₂PO₄, FeCl₂ and anhydrous N-methylimidazole (NMI) as starting materials, following by a short annealing step at 600 °C [39]. The carbon coating comes from the carbonization of molten salt NMIH⁺Cl⁻ derived from NMI. The composite positive electrode proved to exhibit an electronic conductivity of 1.4x10⁻³ S cm⁻¹ at room temperature, and a delivery of 96 % of the theoretical capacity (164 mAh g⁻¹) when discharging the cell at C/20 rate in the potential range 2.2-4.2 V vs. Li⁺/Li. The reported method supersedes other methods in terms of ease of preparation, good percentage of coated carbon, particles with uniform small size of ~35 ± 4 nm, and excellent

electrochemical performance [39]. The above promising results have encouraged us to further explore our technology by doping manganese ions in carbon-coated lithium iron phosphate. Herein, we report the preparation of $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4/\text{C}$ using *N*-methyl imidazole (NMI) as a coating material that resulted in a 3.71 wt.% C coating, and a cycle performance of up to 140 mA h g^{-1} at a C/20 discharge rate.

2. Experimental

2.1. Materials

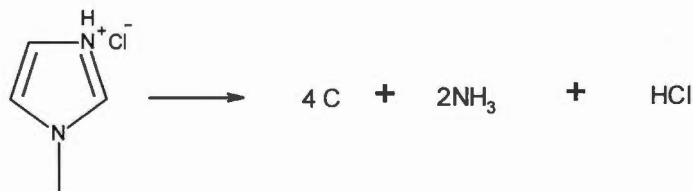
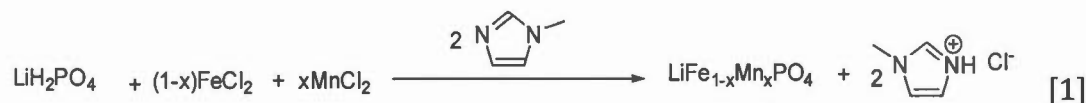
All chemicals used for the synthesis of $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4/\text{C}$ were purchased from Aldrich and used without further purification. Lithium dihydrogen phosphate (LiH_2PO_4) was purchased in 99.99% purity, anhydrous ferrous chloride (FeCl_2) was 98% pure, anhydrous manganese (II) chloride (MnCl_2) was 99.99% pure and anhydrous *N*-methylimidazole (NMI) was 99.9% pure. The tubular furnace used for the annealing step was Lindberg/Blue M, model TF55035A-1. The electrochemical coin cells were assembled using a lithium foil anode (Alfa Aesar, 99.9%), acetylene black (100% pure), polyvinylidene fluoride binder, PVdF (Kynar KF Polymer, W#1100, $600\,000 \text{ g mol}^{-1}$), anhydrous *N*-methyl-2-pyrrolidone, NMP (Aldrich, 99.5%) and carbon-coated Al foil (Exopack #2651). The electrolyte was LiPF_6

dissolved in a 1:1 (wt.%) mixture of ethylene carbonate (EC) and dimethyl carbonate (DMC) (BASF); a porous polypropylene film (Celgard 2500) was used as a separator.

2.2. General procedure for the preparation of lithium iron manganese phosphate ($\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4/\text{C}$)

$\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4/\text{C}$ was prepared by a colloidal route with reaction between LiH_2PO_4 , FeCl_2 and MnCl_2 , all dissolved in NMI according to the following procedure. In three separate flasks and in an argon-filled glove box, LiH_2PO_4 (10 mmol, 1.030 g) was dissolved in 50 ml of NMI, FeCl_2 (5 mmol, 0.634 g) was dissolved in 25 ml of NMI, and MnCl_2 (7.5 mmol, 0.944 g) was dissolved in 45 ml of NMI. A 50% excess of MnCl_2 has been used as a result of the lower reactivity of manganese, as revealed by chemical analysis of the material obtained using stoichiometric values. The three solutions were removed from the glovebox and stirred separately at 45 °C for 24 h. The solutions were then mixed together in one flask in an argon-filled glove box, removed from the glove box after mixing, and stirred at 45 °C for 3 h. The solution was let to cool down to room temperature. Additional cooling by adding some ice was performed to increase precipitation. The yellow precipitate obtained was filtered under vacuum and the unwashed product was dried for 12 h in a P_2O_5 charged vacuum oven. The dried product was ground in a mortar to break any possible agglomeration of the amorphous product. The ground

product was heated in a tubular furnace at 650 °C for 3 h under vacuum to give $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4/\text{C}$ as black crystals. Formation of $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4/\text{C}$ is shown in Equation 1 ($x = 0.5$) and Equation 2 gives the carbonization reaction of NMIH^+Cl^- :



[2]

2.3. Thermal, structural, chemical and electrical characterization

Thermal analyses (TGA and DSC) of as-synthesized powders were carried out under N_2 atmosphere. The thermal properties of the samples were examined using thermogravimetric analysis (Thermogravimetric Analyzer TGA, Seiko Instrument Inc., TG/TDA 6200) and a modulated differential scanning calorimeter, m-DSC (Mettler Toledo DSC 1). The annealed samples were characterized by powder X-ray diffraction (XRD, Bruker D8 Advance using $\text{Cu K}\alpha$ radiation ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$)) in order to determine their crystal structure and crystalline phases. The analyses were performed with a step size of 0.02° and a step time of 7200 seconds in the diffraction angle range of 2θ from 10 to 90° at 25°C .

An integrated Raman microscope system (RENISHAW inVia Raman Microscope) was used to observe the carbon structure of the carbon-coated $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$ particles. The excitation wavelength was supplied by an internal Ar^+ (514 nm) 5 mW laser. The morphology of the $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4/\text{C}$ powder was examined by field-emission scanning electron microscopy (FE-SEM, Hitachi S-4300 Se/N). The nanostructure of the carbon-coated samples was observed with a high-resolution transmission electron microscope, HR-TEM (JEOL JEM-2100F TEM) operating at 200 kV.

The chemical composition of the samples (except for lithium) was observed using energy dispersive X-ray (EDX) analysis with an accelerating voltage of 20 kV; the EDAX detector, model Sapphire, is integrated into the Hitachi scanning electron microscope. Analyses of Li, Fe and Mn elements contained in the synthesized particles were performed by atomic absorption/emission spectroscopy (AAS/AES, Varian, SpectrAA 220 FS). 30 mg of the $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$ powder were dissolved in a 1% (v/v) aqueous solution of the concentrated acids $\text{HNO}_3:\text{HCl}$ (1:1 v/v). The carbon content of the carbon-coated samples was measured by elemental analysis (EAS1108 model, Fisons instruments S.P.A).

Electronic conductivity measurements of the $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4/\text{C}$ samples were made on a disc-shaped pellet by the four-point probe van der Pauw method. The probes were pressed on the surface of the pellet (12 mm diameter and 1.02 mm thick).

A home-built measuring station (Keithley instruments inc.: 7001 switch system, 6220 precision current source and 2000 multimeter) was used.

2.4. Electrochemical measurements

The electrochemical properties of the powders were characterized as follows. The test cells were fabricated using lithium foil as the anode (1.54 cm^2) and 85 wt.% $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4/\text{C}$ powder mixed with 10% acetylene black and 5% PVdF binder dissolved in NMP as the cathode. The mixture was obtained using a mechanical mixing system and the resulting electrode films were casted onto a carbon-coated Al foil, dried at $100\text{ }^\circ\text{C}$ for 24 h under vacuum and cut into a circular shape (1.76 cm^2). The active material loading was about 3.93 mg and the typical thickness of the active layer was 25 μm . The electrolyte was 1 M LiPF_6 dissolved in a 1:1 (% by weight) mixture of ethylene carbonate (EC) and dimethyl carbonate (DMC). Coin-type cells (CR2032) were assembled with a porous polypropylene film (Celgard 2500) as the separator. The entire cells were assembled in an argon-filled glove box (H_2O and O_2 <1 ppm). Cyclic voltammetry experiments were carried out in the potential range of 2.8–4.2 V vs Li^+/Li at a scanning rate of 0.05 mV s^{-1} using a multipotentiostat Solartron, model 1470, interfaced with a PC. The softwares CorrWare (version 2.80) and CorrView (version 2.70) from Scribner Associates were used to run the

measurements and to collect the data. The cells were cycled galvanostatically at C/20, C/10, C/4 and C/2 rates, at a constant current density of 0.379 mA cm^{-2} for the 1C rate ($1\text{C} = 170 \text{ mAh g}^{-1}$), between 2.2 and 4.2 V vs. Li^+/Li at room temperature, using a galvanostat/potentiostat VMP3 electrochemical station (Bio-Logic).

3. Results and discussion

3.1. Thermal, structural, chemical and electrical characterization

Thermogravimetric analysis (TGA) and TGA/DTG curves of amorphous $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$ were performed in order to ascertain the temperature conditions for the synthesis of the nanocrystalline material; the results are depicted in Figure 1. This figure clearly shows three DTG (derivative thermogravimetric) peaks that correspond to distinct weight losses. The first one occurring at 123°C corresponds to the weight loss of water absorbed by $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$ during the sample preparation. A shoulder can barely be observed at 180°C , which corresponds to the weight loss attributed to desorption of NMI (the boiling point of NMI is 198°C). The peak observed at 245°C is not well understood presently and is difficult to relate to a specific physical or chemical process; this peak was also observed in our previous work with LiFePO_4 [39]. The third peak observed at 305°C indicates the carbonization of NMIH^+Cl^-

derived from NMI (see Equation 2); no other weight losses are observed beyond 305 °C. The dehydration and carbonization peaks are in the same range of temperatures than those reported in the literature, despite the use of different organic carbon sources [40].

Figure 2 shows the DSC curve for amorphous $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$ recorded during the heating process. The curve presents two endothermic peaks at 125 °C and 191 °C, and one exothermic peak at 342 °C. The endothermic peaks can be associated with the evaporation of water and of the organic solvent NMI (b.p of NMI = 198 °C), in good agreement with the DTG curve depicted in Figure 1. The exothermic peak may be associated with the crystallization of $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$ following the carbonization of molten salt NMIH^+Cl^- derived from NMI (Equation 2).

Figure 3 presents the XRD pattern of the synthesized powders of $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4/\text{C}$ cathode material prepared using a heat treatment at 650 °C for 3 h under vacuum, with NMI used as the source of the carbon coating. We can observe the formation of a highly crystalline olivine structure with several small fractions of impurities such as $\text{Fe}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$, $\text{Fe}(\text{PO}_3)_3$ and $\text{Mn}_3\text{P}_6\text{O}_{18}$. All reflections are well indexed into an orthorhombic system with a *Pnma* space group (JCPDS no. 01-081-1173) [41]. The refined lattice parameters of $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4/\text{C}$ indicate that *a*, *b* and *c* increase with Mn substitution from *a* = 10.302 Å, *b* = 6.010 Å and *c* = 4.683 Å in our recent work with LiFePO_4/C [39] to *a* = 10.367 Å, *b* = 6.055 Å and *c* = 4.705 Å in

$\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4/\text{C}$. Therefore, the cell volume increases from 289.95 \AA^3 (LiFePO_4/C) to 295.34 \AA^3 ($\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4/\text{C}$). The sample lattice parameter values were calculated using the Miller indices (h, k, l) and the observed d_{hkl} spacing of the (101), (211) and (311) peaks. These values are slightly smaller than those reported by Amisse *et al.* [42] in their H_2O -base precipitation synthetic method ($a = 10.3818 \text{ \AA}$, $b = 6.0480 \text{ \AA}$, $c = 4.7186 \text{ \AA}$, unit-cell volume = 296.3 \AA^3), and by Kosova *et al.* [43] through their mechanical activation synthetic method and using carbon black as a carbon source ($a = 10.39 \text{ \AA}$, $b = 6.06 \text{ \AA}$, $c = 4.72 \text{ \AA}$, unit-cell volume = 297.1 \AA^3).

In agreement with previous reports [44], the difference in ionic radius between Fe^{+2} (0.78 \AA) and Mn^{+2} (0.81 \AA) may have had an effect on the crystal lattice when the Mn/Fe ratio changes. For example, increase in the Mn/Fe ratio caused a small crystal lattice expansion, which may have increased Li^+ ion diffusion. In addition, such increase in the Mn/Fe ratio shifted the XRD pattern towards the low angle direction, in agreement with increasing values of the lattice parameters [45,46].

The material crystallite size (C.S.) was calculated using Scherrer's formula: $\text{C.S.} = 0.9\lambda/\beta\cos\theta$, where λ is the wavelength of the X-ray source ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$), β is the full-width at half-maximum (FWHM) in radians, and θ is the corresponding Bragg angle. The average crystallite size of the sample calculated from different Bragg angles, corresponding to the (200), (101), (111), (211) and (311) lines, is 27 nm . Manganese doping is expected to be the reason behind the little size increase

compared with that obtained with the LiFePO_4/C sample, which was 25 nm [39]. However, the higher temperature and time of annealing of the $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$ sample, compared to LiFePO_4 , may contribute to the greater crystallite size. Kosova *et al.* [43] reported that the average crystallite size of $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4/\text{C}$ powder sample was about 170 nm. The lower particle size contributes to improve the electrochemical performance [47].

The Raman spectrum of $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4/\text{C}$ is shown in Figure 4. The spectrum was recorded using the 514.5 nm laser line, and it indicates a weak peak at 945 cm^{-1} , which can be attributed to the symmetric stretching mode of $(\text{PO}_4)^{3-}$ oxoanions of $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$. The other two intense peaks D and G, observed respectively at 1355 and 1575 cm^{-1} , are attributed to the sp^3 coordinated carbon of disordered graphite (the D peak) and to the sp^2 coordinated carbon of crystalline graphite (the G peak) [48-50]. The ratio of D to G band intensity (I_D/I_G) equals to 0.95. The highly intense G peak indicates that highly crystalline carbon coating is probably enhancing the electronic conductivity of the composite material, which will be demonstrated at the end of this section.

Figures 5a and b present typical SEM images of the $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4/\text{C}$ powder synthesized and annealed at $650\text{ }^\circ\text{C}$ for 3 h, at two different magnifications (a: x90 000; b: x120 000). Analysis of the images shows that the $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4/\text{C}$

particles are spherically agglomerated with a primary size of 40–60 nm. The average particle size well correlates with the crystallite size value determined by XRD (43 ± 4 nm). Some small particles are agglomerated into larger secondary particles which are ~ 100 nm in size. The large surface area of the powder may contribute to a convenient movement of lithium ions, thus enhancing electrochemical performance. Zaghib *et al.* [51] reported that the average particle size of agglomerated $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$ sample synthesized by solid-state reaction with sucrose as a carbon source is ~ 120 nm, which is about four times the average crystallite size calculated from the XRD pattern (36.3 nm).

Figures 5c and d show high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM) images of the carbon-coating layer on the surface of the $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$ particles, at two different magnifications (c: 20 nm scale; d: 5 nm scale). These images demonstrate that an homogeneous carbon nanocoating (the light grey region), gained through the heat treatment at 650°C , completely covers the surface of the $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$ particles (the dark region). The thickness of the carbon layer lies between 3 and 6 nm, very close to the value obtained for our LiFePO_4/C sample, which showed a carbon layer thickness of 3–5 nm [39]. Such carbon layer is responsible for lowering the interface resistance and limiting $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$ particle growth during pyrolysis, thus allowing for more diffusion of lithium ions and improving electrochemical performance. Electrochemical performance may also be enhanced by improving electrical conductivity through prevention of particle

coalescence, that phenomenon that has been confirmed through uniform display of carbon particles between $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$ particles. Zhao *et al.* [52] reported that the thickness of the carbon coating layer for $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4/\text{C}$ particles (9.7 wt.% C), synthesized by a sol-gel method with calcination utilizing citric acid as the carbon source, was approximately 4.2 nm.

The stoichiometry of $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$ determined using EDX indicates an average (Fe+Mn)/P atomic ratio of 0.955 ± 0.026 ($n = 4$). The particle *in situ* carbon coating has been also detected by EDX analysis. Atomic absorption spectroscopy (AAS) indicates a stoichiometry of Fe = 0.483 and Mn = 0.531. The average (Fe+Mn)/Li atomic ratio, determined by AAS analysis, is 1.041. EDX data coupled with the results of A.A analysis reveal that the actual stoichiometry of the $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$ compound is $\text{Li}_{0.974}\text{Fe}_{0.483}\text{Mn}_{0.531}\text{PO}_4$, which is very close to the nominal value. The nanoparticles synthesized are highly conductive ($9.2 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ at 22°C) due to their high carbon content resulting from the decomposition reaction of NMI (more precisely of the molten salt NMIH^+Cl^-) during the heating process at 650°C . Elemental analysis shows that the resulting carbon content for the prepared sample is 3.71 % by weight, whereas similar analysis performed on LiFePO_4/C demonstrated a lower carbon content of 2.53 wt.% [39]. It is worth mentioning that the increase in carbon percentage resulted in an increase in conductivity from $1.4 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ for LiFePO_4/C to $9.2 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ for $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4/\text{C}$ [39]. It should be mentioned that Mn-doping is also contributing to the higher sample conductivity. These findings

suggest that our carbon coating methodology may be generally applied to the preparation of various Li-metal phosphates. Zhou *et al.* [53] reported the preparation of $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$ nanoparticles with different carbon contents via a facile surfactant-assisted solid-state route and obtained percentages of C that vary between 3.68 % (sample with phenolic resin as carbon source) and 3.73 % (sample with oleic acid as carbon source), with a typical value of 6.10 % for a sample with phenolic resin as carbon source but with a different mass of added resin from the first sample).

3.2. Electrochemical studies

In order to evaluate the influence of Mn on the electrochemical performance of the LiFePO_4/C material, cyclic voltammetry (CV) experiments were performed on the $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4/\text{C}$ sample using coin-type cells. The voltammogram depicted in Figure 6, measured at a scanning rate of 0.05 mV s^{-1} in the voltage range of 2.8–4.2 V vs. Li^+/Li at a room temperature, reveals the quasi-reversible character of both Fe and Mn oxidation/reduction processes during charge–discharge cycling. A comparison of these results with our previous work on LiFePO_4/C performed under the same conditions reveals only one pair of redox peaks in the CV curves of the LiFePO_4/C material, due to the two-phase charge-discharge reaction of the $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ redox couple [39], whereas the CV curves of the $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4/\text{C}$ material show two pairs of redox peaks.

The oxidation (anodic peak) and reduction (cathodic peak) positions for LiFePO_4/C appeared at 3.54 V (E_{pa}) and 3.32 V (E_{pc}), respectively, and hence the peak potential difference ($\Delta E_p = E_{\text{pa}} - E_{\text{pc}}$) was found to be 0.22 V. In the case of $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4/\text{C}$, two anodic peaks are observed at 3.59 V ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$) and 4.14 V ($\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$). The incomplete anodic peak appearing at 4.2 V in Figure 6 is due to the maximum potential limit of our potentiostat. A CV curve of LiMnPO_4 platelet-shaped nanocrystals in the work of Paolella *et al.* [38] also revealed a non-well defined $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ anodic peak at 4.2 V. However, Figure 6 reveals a well-defined cathodic Mn peak when the potential is scanned from 4.2 V to 2.8 V. During this discharge sweep, two cathodic peaks appear: the first one at 3.93 V vs Li^+/Li due to the $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ redox couple, and the other one at 3.43 V associated with the $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ redox couple. The potential difference observed between the anodic and cathodic peaks ($E_{\text{pa}} - E_{\text{pc}}$) is hence 0.16 V for $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ and 0.21 V for $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$, indicating that the electrochemical lithium ion deintercalation/intercalation processes are quasi-reversible ($0.059 \text{ V} < E < 0.3 \text{ V}$). This small potential difference (less than that observed for LiFePO_4/C , 0.22 V) indicates lower ohmic resistance (higher carbon-coated content and Mn-doping, as discussed previously) and higher electrochemical reactivity during charge–discharge cycling for $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4/\text{C}$ material. $E_{\text{p}1/2}$ for $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ and $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ redox couples are 3.51 V and 4.03 V, respectively. Reactions (2) and (3) show the oxidation of the Fe^{2+} and Mn^{2+} species in

LiFe_{0.5}Mn_{0.5}PO₄ during the charge process [38]:

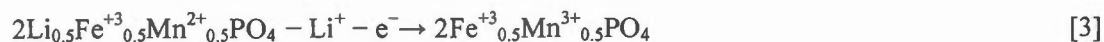
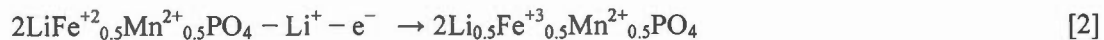


Figure 7 shows the first charge–discharge curves of the LiFe_{0.5}Mn_{0.5}PO₄/C cathode measured in a LiFe_{0.5}Mn_{0.5}PO₄/C | LiPF₆ 1 M-EC/DMC | Li cell, at different rates (C/20, C/10, C/4 and C/2) between 2.2 and 4.2 V vs Li⁺/Li at room temperature in galvanostatic mode. During the first discharge, LiFe_{0.5}Mn_{0.5}PO₄/C delivers a capacity of 140 mAh g⁻¹ at C/20, which corresponds to 82% of the theoretical capacity value (170 mAh g⁻¹). At higher discharge rates (C/10, C/4 and C/2), the positive electrode exhibits discharge capacities of 130 mAh g⁻¹, 106 mAh g⁻¹ and 83 mAh g⁻¹, respectively. Therefore, as expected, there is a decrease in discharge capacity with increasing current rate, due to lithium diffusion limitation and greater ohmic drop at high current rates. Upon initial charging, the capacities were 144 mAh g⁻¹, 130 mAh g⁻¹, 111 mAh g⁻¹ and 85 mAh g⁻¹, respectively, showing that the material exhibits a good cyclability caused by the small particle size of LiFe_{0.5}Mn_{0.5}PO₄/C as discussed above, and by the effect of the high conductivity of

the material. It is noteworthy that the values obtained in this study are lower than those obtained for LiFePO_4/C ; this difference may originate from the fact that the amount of iron present in the carbon-coated LiFePO_4 material adds more stability to the material [45]. This stability improves the charge-discharge process at higher rates. The highly uniform distribution of carbon coating may contribute to the good rate capability of $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4/\text{C}$. Such uniform distribution may provide direct interaction between the active material and the electrolyte, and increase the electronic conductivity of $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4/\text{C}$ [54]. Xu *et al.* [37] reported the discharge capacity values of carbon-coated $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$ to be 155 mAh g^{-1} at C/10 discharge rate. The relatively large slope of the $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ discharge plateau has been observed elsewhere in the literature, sometimes with much less definition [55].

Figure 8 summarizes the performance of the $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4/\text{C} \mid \text{LiPF}_6 \text{ 1 M-EC/DMC} \mid \text{Li}$ cell cycled between 2.2 and 4.2 V vs Li^+/Li at C/10 rate and 20°C for 100 cycles, in order to evaluate the positive electrode stability. The Figure shows the $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4/\text{C}$ cathode discharge capacity and discharge/charge ratio as a function of the cycle number. The discharge/charge ratio is 0.96 from the first to the 10th cycle and is then kept constant at 0.98 over the 90 next cycles. On the other hand, the cathode discharge capacity varies between 129 and 127 mAh g^{-1} from the first to the 63th cycle, then decreased to 125 mAh g^{-1} up to the 70th cycle, and stayed constant at 124 mAh g^{-1} for the next 30 discharge cycles, demonstrating that this cell exhibits excellent cycling stability. The very good cycling performance of $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4/\text{C}$

suggests that it should be considered as a promising cathode material for Li batteries and that the novel colloidal synthesis method is quite interesting.

4. Conclusions

In the present study, nanocrystalline $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4/\text{C}$ particles were successfully and efficiently synthesized as a cathode material for lithium batteries, by a new low-cost colloidal route using lithium dihydrogen phosphate (LiH_2PO_4), anhydrous ferrous (II) chloride (FeCl_2) and anhydrous manganese (II) chloride (MnCl_2) dissolved in anhydrous *N*-methylimidazole (NMI) as the carbon source. The coating process performed at 650 °C for 3 h under vacuum resulted in a compound with 3.71 wt.% of carbon. EDX and A.A.S. analyses reveal that the stoichiometry of the synthesized compound is $\text{Li}_{0.974}\text{Fe}_{0.483}\text{Mn}_{0.531}\text{PO}_4$, which is very close to the nominal value. XRD analysis showed that the crystal lattice parameters increase with Mn substitution, probably due to the larger ionic radius for Mn^{+2} compared to Fe^{2+} ; the average crystallite size of the sample is 27 nm. SEM and HRTEM images exhibited particles of uniform size (around 40-60 nm) that are covered by a 3–6 nm thick carbon layer.

The carbon-coated material has reached high rate capability due to two main factors: first, the short diffusion path created by the nanosized $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4/\text{C}$ particles reduces the time needed for Li^+ ion to migrate from the cathode to the

electrolyte. Secondly, carbon coating increases the material electron conductivity, thus serving as a fast path for electron migration during charge/discharge processes. At a C/20 discharge rate and between 2.2 and 4.2 V vs. Li^+/Li , the cell delivered full capacity (140 mAh g^{-1}) at the first cycle. The electrode stability was studied at C/10 rate, with only a small decrease (3.9 %) of discharge capacity over 100 cycles.

Acknowledgments

This work was financially supported by the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC). The authors would like to thank Mr. M. Preda (Département des sciences de la Terre et de l'atmosphère, Université du Québec à Montréal) for recording the XRD patterns and Mr. R. Lapointe (from the same department) for the SEM pictures and EDX analyses. We also thank Professor S. Schougaard for the access to his laboratory for the assembling of coin cells. Dr. Amer Hammami and Prof. A. ElDouhaibi are gratefully acknowledged, respectively, for providing ideas and English language revision.

References

- [1] P.G. Bruce, B. Scrosati, J.M. Tarascon, Nanomaterials for rechargeable lithium batteries, *Angew. Chem. Int. Ed.* 47 (2008) 2930-2946.
- [2] K. Mizushima, P.C. Jones, P.J. Wiseman, J.B. Goodenough, Li_xCoO_2 ($0 < x \leq 1$): a new cathode material for batteries of high energy density, *Mater. Res. Bull.* 15 (1980) 783-789.
- [3] K. Padhi, K.S. Nanjundaswamy, J.B. Goodenough, Phospho-olivines as positive electrode materials for rechargeable lithium batteries, *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997) 1188-1194.
- [4] A.K. Padhi, K.S. Nanjundaswamy, C. Masquelier, S. Okada, J.B. Goodenough, Effect of Structure on the $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ Redox Couple in Iron Phosphates, *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997) 1609-1613.
- [5] N. Ravet, Y. Chouinard, J.F. Magnan, S. Besner, M. Gauthier, M. Armand, Electroactivity of natural and synthetic triphylite, *J. Power Sources* 97-98 (2001) 503-507.
- [6] A. Yamada, S.C. Chung, K. Hinokuma, Optimized LiFePO_4 for Lithium Battery Cathodes, *J. Electrochem. Soc.* 148 (2001) A224-A229.

- [7] J. Wolfenstine, J. Allen, $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$ redox potential in LiNiPO_4 , *J. Power Sources* 142 (2005) 389-390.
- [8] S.Y. Chung, J.T. Bloking, Y.T. Chiang, Electronically conductive phospho-olivines as lithium storage electrodes, *Nat. Mater.* 1 (2002) 123-128.
- [9] Z.G. Lu, H. Cheng, M.F. Lo, C.Y. Chung, Pulsed Laser Deposition and Electrochemical Characterization of LiFePO_4 -Ag Composite Thin Films, *Adv. Funct. Mater.* 17 (2007) 3885-3896.
- [10] H. Huang, S.C. Yin, L.F. Nazar, Approaching Theoretical Capacity of LiFePO_4 at Room Temperature at High Rates, *Electrochem. Solid-State Lett.* 4 (2001) A170-A172.
- [11] Y. Ding, Y. Jiang, F. Xu, J. Yin, H. Ren, Q. Zhuo, Z. Long, P. Zhang, Preparation of nano-structured LiFePO_4 /graphene composites by co-precipitation method, *Electrochem. Commun.* 12 (2010) 10-13.
- [12] Y.H. Huang, J.B. Goodenough, High-Rate LiFePO_4 Lithium Rechargeable Battery Promoted by Electrochemically Active Polymers, *Chem. Mater.* 20 (2008) 7237-7241.
- [13] E.M. Bauer, C. Belutto, I. M. Pasqual, P.P. Prosini, G. Righini, Versatile Synthesis of Carbon-Rich LiFePO_4 Enhancing Its Electrochemical Properties, *Electrochem. Solid-State Lett.* 7 (2004) A85-A87.

- [14] C.H. Mi, Y.X. Cao, X.G. Zhang, X.B. Zhao, H.L. Li, Synthesis and characterization of $\text{LiFePO}_4/(\text{Ag} + \text{C})$ composite cathodes with nano-carbon webs, *Powder Technol.* 181 (2008) 301-306.
- [15] G.X. Wang, S. Needham, J. Yao, J.Z. Wang, R.S. Liu, H.K. Liu, A study on LiFePO_4 and its doped derivatives as cathode materials for lithium-ion batteries, *J. Power Source* 159 (2006) 282-286.
- [16] C.S. Sun, Y. Zhang, X.J. Zhang, Z. Zhou, Structural and electrochemical properties of Cl-doped LiFePO_4/C , *J. Power Sources* 195 (2010) 3680-3683.
- [17] G.X. Wang, S.L. Bewlay, K. Konstantinov, H.K. Liu, S.X. Dou, J.H. Ahn, Physical and electrochemical properties of doped lithium iron phosphate electrodes, *Electrochem. Acta* 50 (2004) 443-447.
- [18] T.H. Teng, M.R. Yang, S.H. Wu, Y.P. Chiang, Electrochemical properties of $\text{LiFe}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{PO}_4$ /carbon cathode materials prepared by ultrasonic spray pyrolysis, *Solid State Commun.* 142 (2007) 389-392.
- [19] C.R. Sides, F. Croce, V.Y. Young, C.R. Martin, B. Scrosati, A High-Rate, Nanocomposite LiFePO_4 /Carbon Cathode, *Electrochem. Solid-State Lett.* 8 (2005) A484-A487.

- [20] C. Delacourt, P. Poizot, S. Levasseur, C. Masquelier, Size Effects on Carbon-Free LiFePO_4 Powders: The Key to Superior Energy Density, *Electrochem. Solid-State Lett.* 9 (2006) A352-A355.
- [21] Y.G. Wang, Y.R. Wang, E.J. Hosono, K.X. Wang, H.S. Zhou, The design of a LiFePO_4 /carbon nanocomposite with a core-shell structure and its synthesis by an in situ polymerization restriction method, *Angew. Chem., Int. Ed.* 47 (2008) 7461-7465.
- [22] B.K. Kang, G. Ceder, Battery materials for ultrafast charging and discharging, *Nature* 458 (2009) 190-193.
- [23] G.T. Fey, Y.G. Chen, H.M. Kao, Electrochemical properties of LiFePO_4 prepared via ball-milling, *J. Power Sources* 189 (2009) 169-178.
- [24] A. Yamada, Y. Kudo, K.-Y. Liu, Phase Diagram of $\text{Li}_x(\text{Mn}_y\text{Fe}_{1-y})\text{PO}_4$ ($0 \leq x, y \leq 1$), *J. Electrochem. Soc.* 148 (2001) 1153-1158.
- [25] G. Kobayashi, A. Yamada, S. Nishimura, R. Kanno, Y. Kobayashi, S. Seki, Y. Ohno, H. Miyashiro, Shift of redox potential and kinetics in $\text{Li}_x(\text{Mn}_y\text{Fe}_{1-y})\text{PO}_4$, *J. Power Sources* 189 (2009) 397-401.

- [26] H. Wang, Y. Yang, Y. Liang, L.-F. Cui, H.S. Casalongue, Y. Li, G. Hong, Y. Cui, H. Dai, $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4$ Nanorods Grown on Graphene Sheets for Ultrahigh-Rate-Performance Lithium Ion Batteries, *Angew. Chem.* 123 (2011) 7502-7506.
- [27] S.-M. Oh, H.-G. Jung, C.S. Yoon, S.-T. Myung, Z. Chen, K. Amine, Y.-K. Sun, Enhanced electrochemical performance of carbon $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4$ nanocomposite cathode for lithium-ion batteries, *J. Power Sources* 196 (2011) 6924-6928.
- [28] S. Kurosumi, K. Horiba, N. Nagamura, S. Toyoda, H. Kumigashira, M. Oshima, S. Furutsuki, S. Nishimura, A. Yamada, N. Mizuno, Resonant photoemission spectroscopy of the cathode material $\text{Li}_x\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$ for lithium-ion battery, *J. Power Sources* 226 (2013) 42-46.
- [29] A. Yamada, Y. Kudo, K.-Y. Liu, Reaction Mechanism of the Olivine-Type $\text{Li}_x(\text{Mn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4})\text{PO}_4$ ($0 \leq x \leq 1$), *J. Electrochem. Soc.* 148 (2001) A747-A754.
- [30] K.-W. Nam, W.-S. Yoon, K. Zaghib, K.Y. Chung, X.-Q. Yang, The phase transition behaviors of $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$ during lithium extraction studied by in situ X-ray absorption and diffraction techniques, *Electrochem. Commun.* 11 (2009) 2023-2026.
- [31] Y.-C. Chen, J.-M. Chen, C.-H. Hsu, J.-F. Lee, J.-W. Yeh, H.C. Shih, In-situ synchrotron X-ray absorption studies of $\text{LiMn}_{0.25}\text{Fe}_{0.75}\text{PO}_4$ as a cathode material for lithium ion batteries, *Solid State Ionics* 180 (2009) 1215-1219.

- [32] T. Nedoseykina, M.G. Kim, S.-A. Park, H.-S. Kim, S.-B. Kim, J. Cho, Y. Lee, In situ X-ray absorption spectroscopic study for the electrochemical delithiation of a cathode $\text{LiFe}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{PO}_4$ material, *Electrochim. Acta* 55 (2010) 8876-8882.
- [33] J.M. Chen, C.H. Hsu, Y.R. Lin, M.H. Hsiao, G.T.K. Fey, High-power LiFePO_4 cathode materials with a continuous nano carbon network for lithium-ion batteries, *J. Power Sources* 184 (2008) 498-502.
- [34] R. Dominko, M. Bele, M. Gaberscek, M. Remskar, D. Hanzel, S. Pejovnik, J. Jamnik, Impact of the Carbon Coating Thickness on the Electrochemical Performance of LiFePO_4/C Composites, *J. Electrochem. Soc.* 152 (2005), A607-A610.
- [35] A. Awarke, S. Lauer, S. Pischinger, M. Wittler, Percolation–tunneling modeling for the study of the electric conductivity in LiFePO_4 based Li-ion battery cathodes, *J. Power Sources* 196 (2011) 405- 411.
- [36] M. Yoncheva, V. Koleva, M. Mladenov, M.S. Vassileva, M.N. Dimitrova, R. Stoyanova, E. Zhecheva. Carbon-coated nano-sized $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ solid solutions ($0 \leq x \leq 1$) obtained from phosphate–formate precursors, *J. Mater. Sci.* 46 (2011) 7082-7089.

- [37] Y. Xu, J. Yu, S. Peng, S. Liu, Z. Wei, X. Li, Y. Li, Preparation and Electrochemical Properties of Homogeneous Carbon-Coated $\text{LiFe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{PO}_4$ as Cathode Material for Lithium-Ion Batteries, *J. Braz. Chem. Soc.* 23 (2012) 1298-1304.
- [38] A. Paoella, G. Bertoni, E. Dilella, S. Marras, A. Ansaldi, L. Manna, C. George, Redox Centers Evolution in Phospho-Olivine Type ($\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$) Nanoplatelets with Uniform Cation Distribution, *Nano Lett.* 14 (2014) 1477-1483.
- [39] S. Dhaybi, A. Hammami, B. Marsan, A New Low-cost and Simple Colloidal Route for Preparing Carbon-coated LiFePO_4 for Lithium Batteries, *Electrochim. Acta*, submitted March 7, 2017.
- [40] C.G. Son, H.M. Yang, G.W. Lee, A.R. Cho, V. Aravindan, H.S. Kim, W.S. Kim, Y.S. Lee, Manipulation of adipic acid application on the electrochemical properties of LiFePO_4 at high rate performance, *Journal of Alloys and Compounds* 509 (2011) 1279-1284.
- [41] V.A. Streltsov, E.L. Elokoneva, V.G. Tsirelson, N.K. Hansen, Multipole analysis of the electron density in triphylite, LiFePO_4 , using X-ray diffraction data, *Acta Crystallogr. B* 49 (1993) 147-153.

- [42] R. Amisse, S. Hamelet, D. Hanzel, M. Courty, R. Dominko, C. Masquelier, Nonstoichiometry in $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$: Structural and Electrochemical Properties, *J. Electrochem. Soc.* 160 (2013) A1446-A1450.
- [43] N.V. Kosova, E.T. Devyatkina, A.I. Ancharov, A.V. Markov, D.D. Karnaushenko, V.K. Makukha, Structural studies of nanosized $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$ under cycling by in situ synchrotron diffraction, *Solid State Ionics* 225 (2012) 564-569.
- [44] C.S. Kang, C. Kim, T.J. Park, J.T. Son, Morphology Study of New Shaped Porous Nanotubes of LiFePO_4 by Electrospinning, *Chem. Lett.* 41 (2012) 1428-1429.
- [45] A. Yamada, S.-C. Chung, Crystal chemistry of the olivine-type $\text{Li}(\text{Mn}_y\text{Fe}_{1-y})\text{PO}_4$ and $(\text{Mn}_y\text{Fe}_{1-y})\text{PO}_4$ as possible 4 V cathode materials for lithium batteries, *J. Electrochem. Soc.* 148 (2001) A960-A967.
- [46] T. Muraliganth, A. Manthiram, Understanding the Shifts in the Redox Potentials of Olivine $\text{LiM}_{1-y}\text{M}_y\text{PO}_4$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{and Mg}$) Solid Solution Cathodes, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 15530-15540.
- [47] P. Rosaiah, O.M. Hussain, Microscopic and spectroscopic properties of hydrothermally synthesized nano-crystalline LiFePO_4 cathode material, *J. Alloys. Compounds* 614 (2014) 13-19.
- [48] D. Cho, P.N. Kumta, Surfactant based sol-gel approach to nanostructured LiFePO_4 for high rate Li-ion batteries, *J. Power Sources* 163 (2007) 1064-1069.

- [49] M.M. Doeff, Y. Hu, F. McLarnon, R. Kostecki, Effect of surface carbon structure on the electrochemical performance of LiFePO_4 , *Electrochem. Solid-State Lett.* 6 (2003) A207-A209.
- [50] M.M. Doeff, Y. Hu, R. Kostecki, R. Finones, Electrochemical Performance of Sol-Gel Synthesized LiFePO_4 in Lithium Batteries, *Electrochem. Solid-State Lett.* 151 (2004) A1279-A1285.
- [51] K. Zaghib, A. Mauger, F. Gendron, M. Massotand C. M. Julien, Insertion properties of $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$ electrode materials for Li-ion batteries, *Ionics* 14 (2008) 371-376.
- [52] M. Zhao, G. Huang, B. Zhang, F. Wang, X. Song, Characteristics and electrochemical performance of $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4/\text{C}$ used as cathode for aqueous rechargeable lithium battery, *J. Power Sources* 211 (2012) 202- 207.
- [53] X. Zhou, Y. Xie, Y. Deng, X. Qin, G. Chen., The enhanced rate performance of $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4/\text{C}$ cathode material **via** synergistic strategies of surfactant-assisted solid state method and carbon coating, *J. Mater. Chem. A* 3 (2015) 996-1004.
- [54] H.C. Dinh, I.H. Yeo, W.I. Cho, S.I. Mho., Characteristics of Conducting Polymer-Coated Nanosized LiFePO_4 Cathode in the Li^+ Batteries, *ECS Transactions* 28 (2010) 167-175.

[55] D. Bhuvaneswari, Gangulibabu, Chil-Hoon Doh,, N. Kalaiselvi, Role of Iron Dopant and Carbon Additive in Improving the Ionic Transport and Electrochemical Properties of $\text{LiFe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{PO}_4$ ($x=0.25$ and 0.75) Solid Solutions, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 6 (2011) 3714-3728.

Figure Captions

Figure 1. Thermogravimetric (TGA, black) and derivative thermogravimetric (DTG, blue) curves for amorphous $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$ recorded over the temperature range from 0 °C to 800 °C at a heating rate of 5 °C min⁻¹ in nitrogen atmosphere at 100 ml min⁻¹ flow rate.

Figure 2. Differential scanning calorimetry (DSC) curve for amorphous $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$ recorded over the temperature range from 0 °C to 450 °C at a heating rate of 10 °C min⁻¹ in nitrogen atmosphere at 50 ml min⁻¹ flow rate.

Figure 3. X-ray powder diffraction pattern (Cu-K α_1 radiation) of $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4/\text{C}$ sample obtained using a heat treatment at 650 °C for 3 h under vacuum.

Figure 4. Raman spectrum of $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4/\text{C}$ powder.

Figure 5. Scanning electron microscopy (SEM) images of $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4/\text{C}$ sample powder at two magnifications: (a) x90 000; (b) x120 000. High-resolution

transmission electron microscopy (HRTEM) images of $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4/\text{C}$ particles at two magnifications: (c) 20 nm scale; (d) 5 nm scale.

Figure 6. Cyclic voltammogram for the initial cycle of $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4/\text{C}$, sintered at 650 °C for 3 h, at the scan rate of 0.05 mV s^{-1} between 2.8 and 4.2 V vs Li^+/Li at 20 °C. Cell: $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4/\text{C} \mid \text{LiPF}_6 \text{ 1 M-EC/DMC} \mid \text{Li}$.

Figure 7. Initial charge/discharge curves of $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4/\text{C}$ in the cell $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4/\text{C} \mid \text{LiPF}_6 \text{ 1 M-EC/DMC} \mid \text{Li}$ at different rates (C/20, C/10, C/4 and C/2), studied in the voltage range of 2.2–4.2 V vs Li^+/Li at 20 °C.

Figure 8 Discharge capacity and discharge/charge ratio vs cycle number for the cell $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4/\text{C} \mid \text{LiPF}_6 \text{ 1 M-EC/DMC} \mid \text{Li}$ at C/10 rate between 2.2 and 4.2 V vs Li^+/Li at 20 °C.

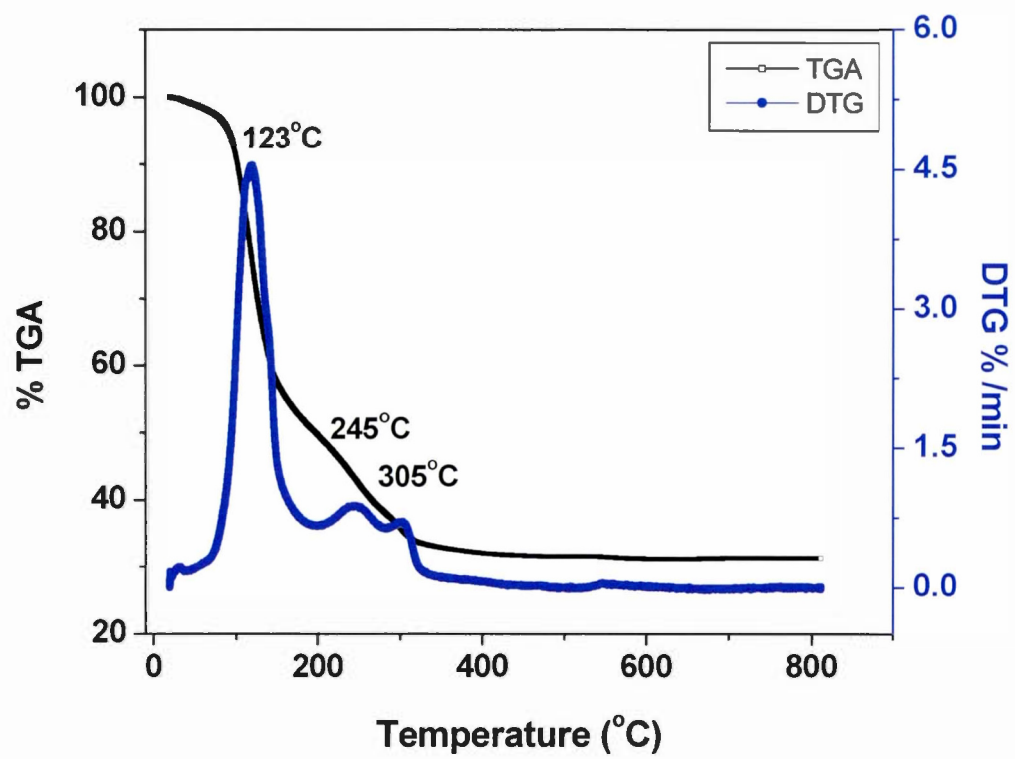


FIG1

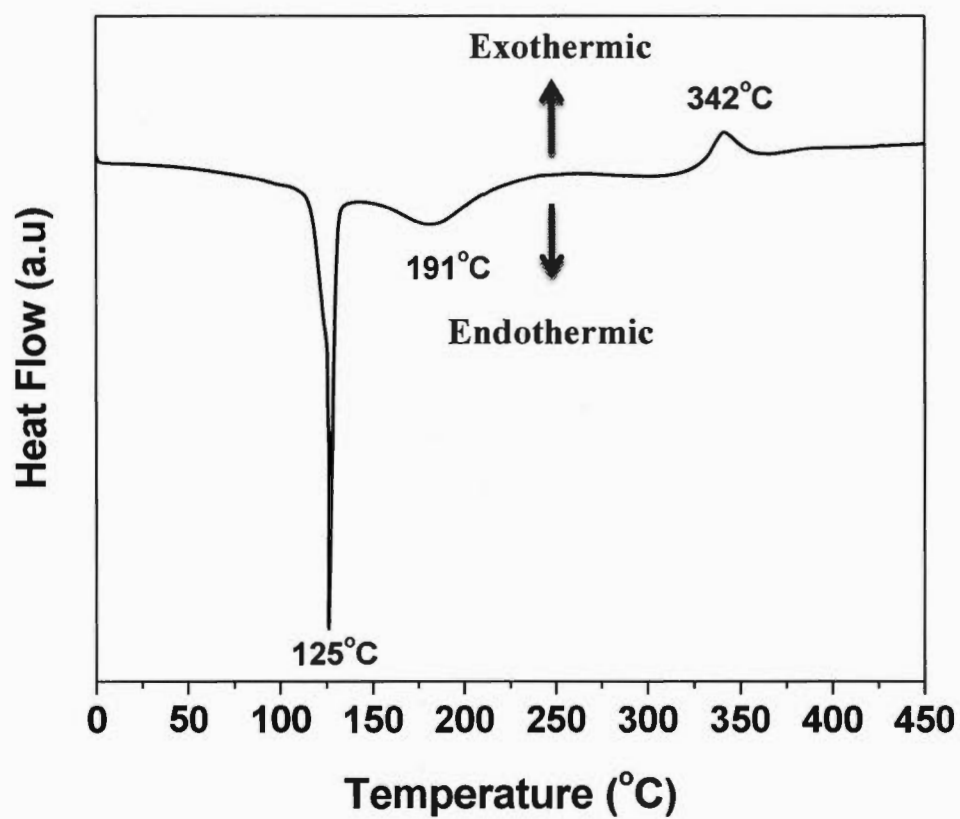


FIG2

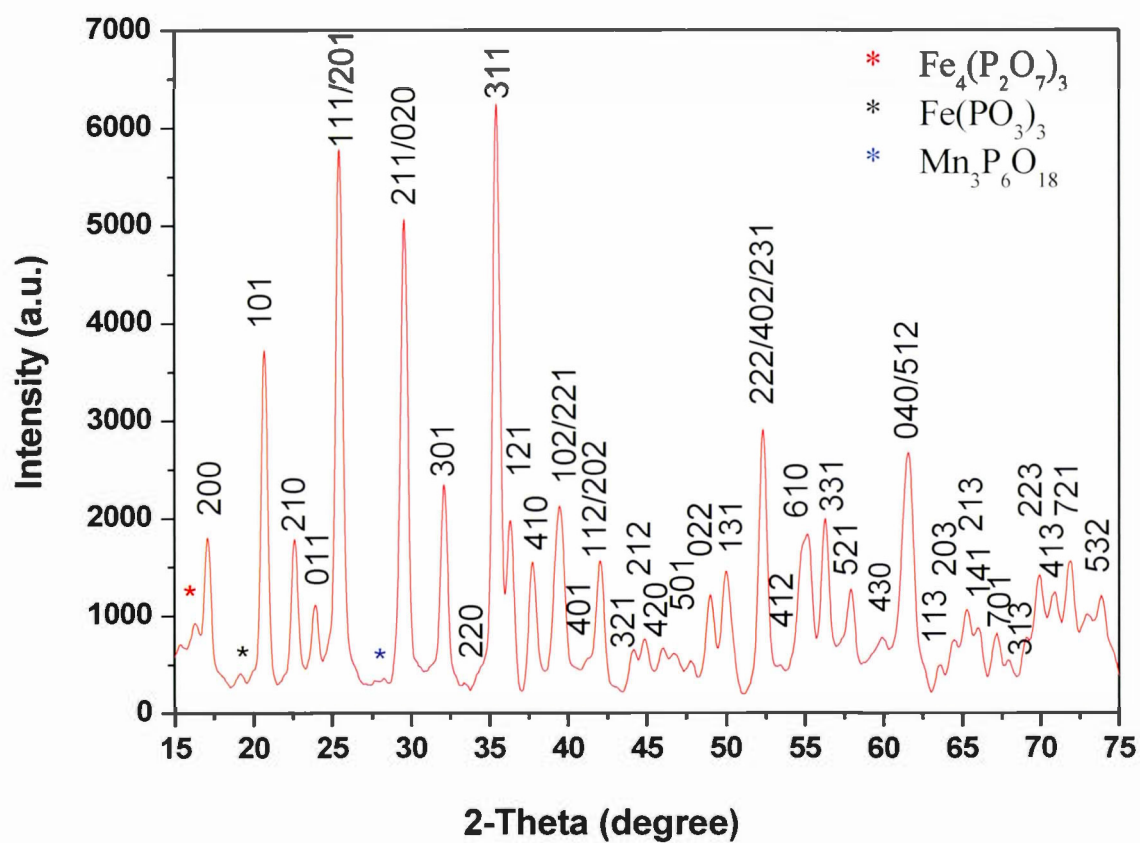


FIG3

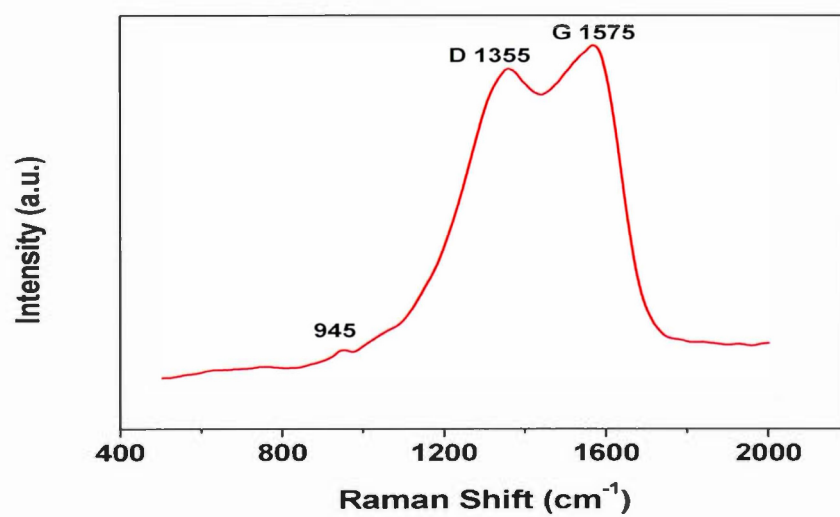


FIG4

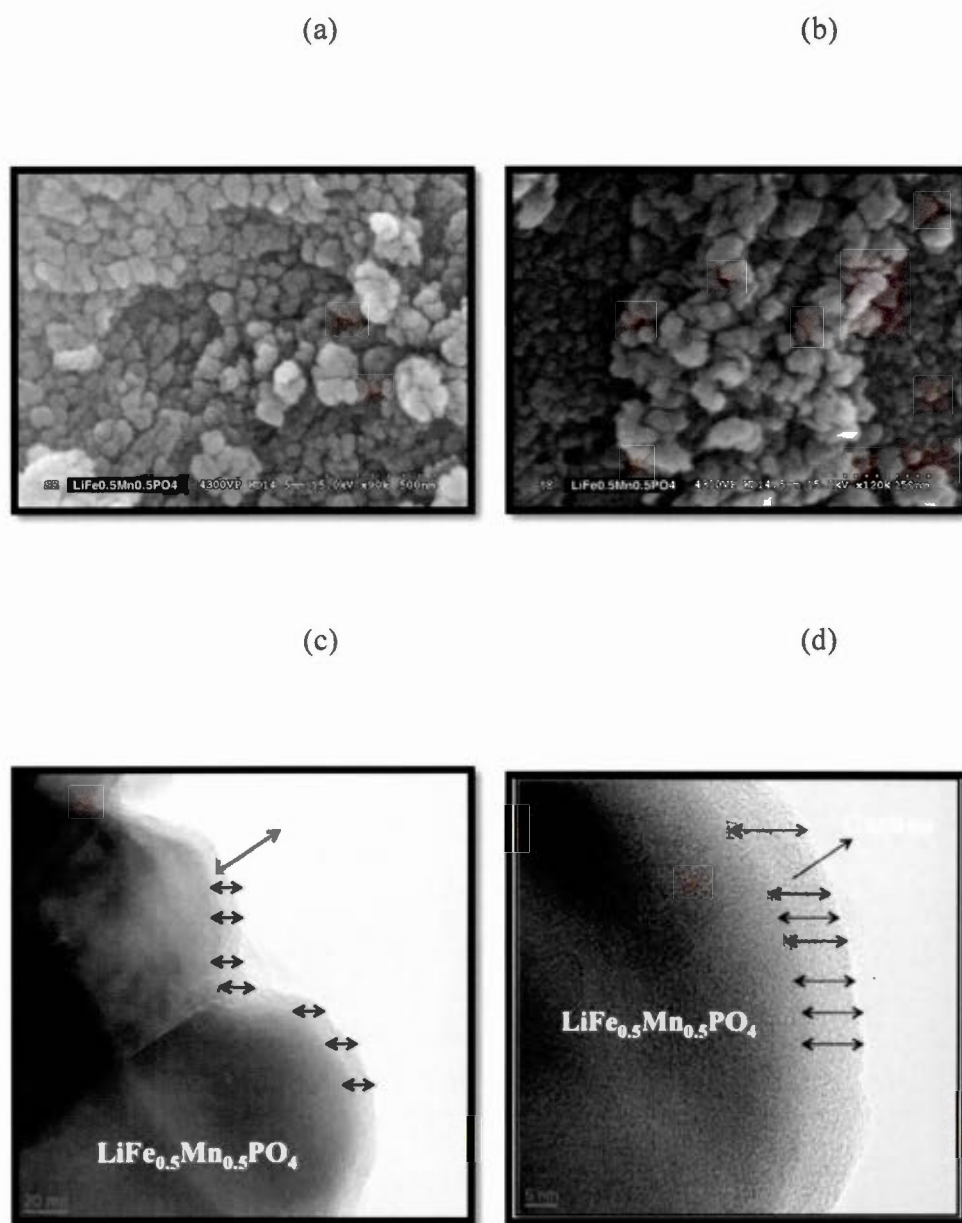


FIG5

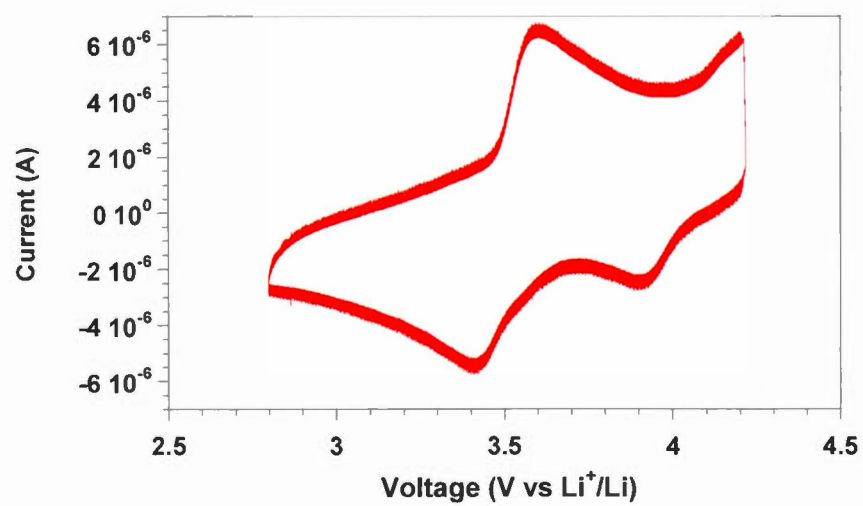


FIG6

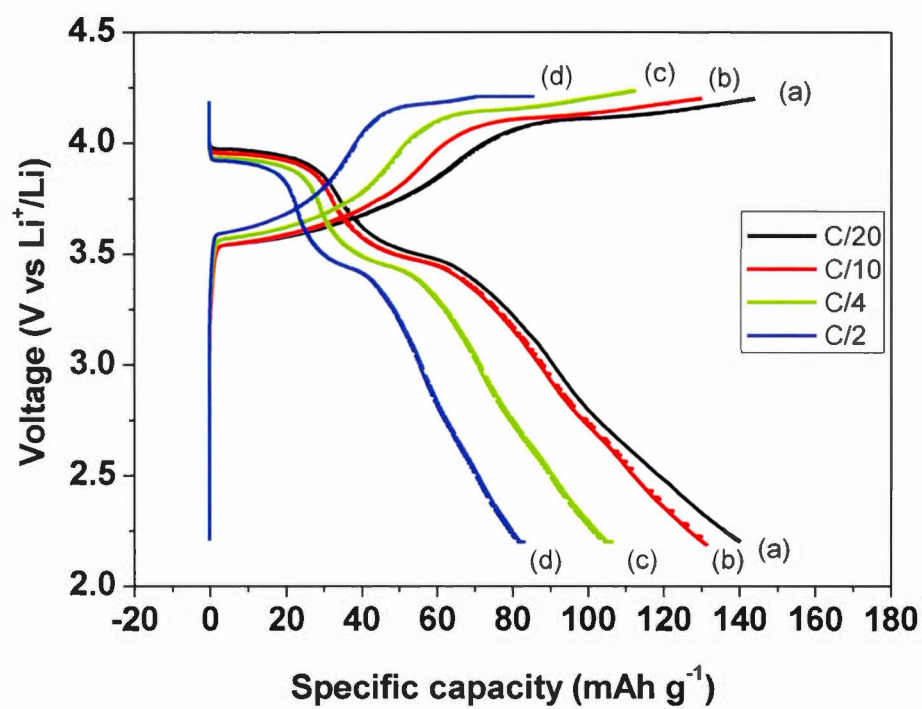


FIG7

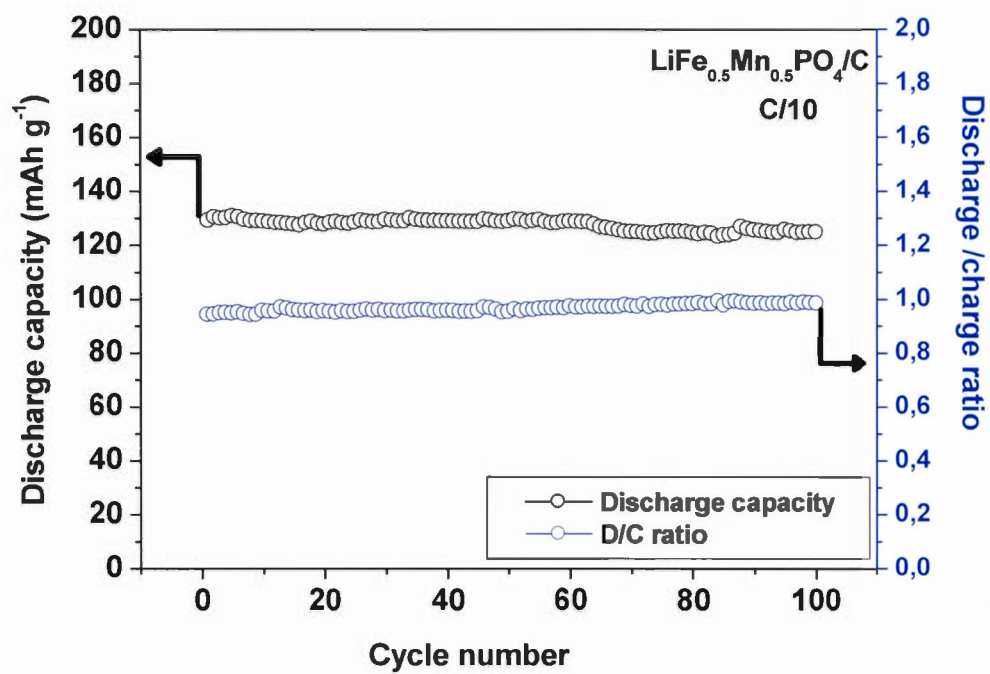


FIG8

CHAPITRE V**ARTICLE III**

SUBMITTED TO JOURNAL OF ELECTROCHIMICA ACTA, MARCH 28, 2017

**Characterization of Carbon-Coated $\text{LiFe}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{PO}_4$ Particles
Produced Using a Colloidal Method for Lithium Batteries**

Sana Dhaybi ^a, Benoît Marsan ^{a,*}

^a *Département de chimie, NanoQAM, Université du Québec à Montréal, C.P. 8888,*

Succursale Centre-ville, Montréal, QC, H3C 3P8, Canada

* E-mail: marsan.benoit@uqam.ca

Tel.: +1-514-987-3000 ext. 7980

Fax: +1-514-987-4054

Contribution—Avancement

Ce troisième article constitue le dernier article présenté dans le cadre de cette thèse de doctorat. Dans cet article, la synthèse de $\text{LiFe}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{PO}_4/\text{C}$ a été effectuée en introduisant 30% de fer et 70% de manganèse toujours en utilisant la même voie colloïdale. La préparation de ce matériau actif a été suivie des mêmes analyses citées dans les deux premiers articles. Ainsi, ses propriétés thermiques, morphologiques, électriques et électrochimiques ont pu être comparées avec les deux premières compositions d'électrode positive.

Ma contribution dans cet article ainsi que la contribution du Pr. Benoît Marsan sont identiques à celles citées pour les deux premiers articles.

Dans un premier temps, les propriétés thermiques de $\text{LiFe}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{PO}_4$ amorphe ont été examinées par l'analyse thermogravimétrique et par calorimétrie différentielle à balayage pour évaluer la stabilité du matériau d'électrode en fonction de la température. Ensuite, les propriétés cristallines et morphologiques des particules de $\text{LiFe}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{PO}_4$ enrobées de carbone ont été étudiées à travers l'analyse par diffraction des rayons X, la spectroscopie Raman, la microscopie électronique à balayage et la microscopie électronique à transmission. Les analyses quantitatives de lithium et de fer ont été obtenues par absorption atomique à la flamme ; le phosphore n'a pas été analysé par cette méthode. Par ailleurs, l'analyse par EDX a été employée afin de déterminer la composition chimique en volume des particules de $\text{LiFe}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{PO}_4/\text{C}$ de manière semi-quantitative. Cette méthode a permis d'avoir une idée sur le rapport atomique Fe/P; le lithium n'a pas été analysé par cette méthode. Par la suite, les mesures de conductivité électronique ont été réalisées en utilisant la méthode des quatre pointes. Finalement, en utilisant une pile bouton contenant $\text{LiFe}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{PO}_4\text{-C} \mid \text{LiPF}_6 \text{ 1 M-EC/DMC} \mid \text{Li}$, le comportement électrochimique de

l'électrode positive a été analysé par (i) voltampérométrie cyclique entre 2,8 et 4,2 V vs Li^+/Li et (ii) mode galvanostatique à différents régimes de courant entre 2,2 et 4,2 V vs Li^+/Li .

ABSTRACT

A low-cost colloidal process for the preparation of $\text{LiFe}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{PO}_4/\text{C}$ nanocomposite cathode material for lithium batteries is reported. The process involves the use of lithium dihydrogen phosphate (LiH_2PO_4), ferrous chloride (FeCl_2) and manganese chloride (MnCl_2) as starting materials, with anhydrous N-methylimidazole (NMI) as the solvent and carbon source, followed by a 3 h annealing step at 650 °C. Carbonization of the molten salt NMIH^+Cl^- derived from NMI resulted in 3.0 wt.% carbon content in the $\text{LiFe}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{PO}_4/\text{C}$ with 3–6 nm thick carbon coating. The material was characterized by thermogravimetric and differential thermal analysis, differential scanning calorimetry, powder X-ray diffraction, field-emission scanning electron microscopy, transmission electron microscopy, atomic absorption spectroscopy, Raman spectroscopy, four-point probe method, cyclic voltammetry and galvanostatic cycling experiments in coin cells. SEM analysis of the $\text{LiFe}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{PO}_4/\text{C}$ material revealed non-spherical agglomerates with average width and length of 50–70 nm and 120–150 nm, respectively. The electronic conductivity of carbon-coated $\text{LiFe}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{PO}_4$ was found to be $9.7 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ at room temperature, and the discharge capacity reached 137 mAh g^{-1} measured at C/20 when the cell was cycled between 2.2 V and 4.2 V vs. Li^+/Li , and 124 mAh g^{-1} at

C/10 for the first cycle. The capacity dropped to 122 mAh g⁻¹ at C/10 after the first 25 cycles and then stayed constant at 121 mAh g⁻¹ until the 100th discharge cycle, making this cell to exhibit excellent cycling stability with only a 2.4% decrease.

1. Introduction

Lithium metal phosphates LiMPO₄ (M = Mn, Fe, Co, Ni) possessing olivine-type structures have received considerable interest due to their use as cathodes in rechargeable lithium-ion batteries (LIBs), and due to their exhibition of excellent thermal stability, high electrochemical performance, high theoretical capacity and very good structural stability [1,6]. Certain metals posed some limitations when using lithium phosphate salts as cathode materials in lithium-ion batteries due to their high toxicity such as Co, or high cost such as Co and Ni. Iron metal, however, remains a promising material for such purposes, mainly due to its availability, low cost, ease to handle and environmental friendliness. In addition, LiFePO₄ possesses excellent thermal stability in the fully charged state, flat voltage plateau (3.45 V vs. Li^{+/}Li), and long operation life. It also exhibits a high theoretical specific capacity of 170 mAh g⁻¹ and higher energy density when compared to other phosphate-based olivine compounds, such as LiCoPO₄, LiNiPO₄ or LiMnPO₄ [1,2]. However, a major disadvantage in this material is its very low electronic conductivity (*ca.* 10⁻⁹ – 10⁻¹⁰ S

cm^{-1} at room temperature) and low Li^+ diffusion rate (*ca.* $1.8 \times 10^{-14} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ at room temperature) which may deter the movement of electrons and Li^+ transport in the electrochemical reactions [1,3,7]. LiMnPO_4 provides an alternative material that could also be used as a cathode in LIBs, possessing high theoretical specific capacity as high as 170 mAh g^{-1} and a high redox potential suppressing that of LiFePO_4 at 4.1 V [1]. A drawback in the use of LiMnPO_4 in LIBs lies in the fact that such material suffers low discharge capacity and low ionic and electrical conductivity, which may be due to the dissolution of Mn during recycling, thus the overall rate performance is reduced [1,8-9]. Low ionic and electrical conductivity values, existing in both LiFePO_4 and LiMnPO_4 materials, have been overcome by either coating the material with carbon, and/or by doping them with each other or with another metal such as Zr, Cr, or Mg.

Manganese ions have been proved to show promising results when partially substituting iron in LiFePO_4 material: $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ compounds are usually formed, which exhibit positive electrochemical properties and high energy density. Electrochemical performance greatly depends on the Fe/Mn atomic ratio in the composite material, and an optimal operation voltage in the range of 3.4 to 4.1 V vs. Li^+/Li has been observed [10-14]. For example, Huang *et al.* [13] reported excellent electrochemical performance of $\text{LiFe}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{PO}_4$ microspheres synthesized via a double carbon-coated process. They found that such microspheres exhibited a high discharge capacity of 166 mAh g^{-1} at 0.1 C, as well as very good rate capabilities of

132, 103 and 72 mAh g⁻¹ at 5, 10, and 20 C, respectively. Zhou *et al.* [15] studied the electrochemical performance of a uniform carbon-coated LiFe_{0.15}Mn_{0.85}PO₄ cathode material using oleic acid as a surfactant, which played a crucial role in controlling the size of the composite material. The material showed very good discharge capacity of up to 156.5 mAh g⁻¹ at 0.05 C and very good cycle stability of 500 cycles at 1 C rate at room temperature. Variation of the Fe/Mn atomic ratio in which the amount of Mn is increased over that of Fe leads to a decrease in discharge capacity and renders the compounds less suitable as cathode materials [4].

In an effort to improve the electrochemical performance of lithium ion batteries, our group has been interested in the synthesis and study of carbon-coated lithium iron manganese phosphates with different Fe/Mn atomic ratios. Our studies on carbon-coated LiFe_{0.5}Mn_{0.5}PO₄/C composite material synthesized using N-methylimidazole (NMI) as a carbon source have shown a discharge capacity of 140 mAh g⁻¹ at C/20 rate in a range between 2.2 and 4.2 V vs. Li⁺/Li [16].

Our experimental work on carbon-coated lithium iron phosphates enriched with manganese at different ratios proved that LiFe_{0.3}Mn_{0.7}PO₄ exhibited the highest electrical conductivity (9.7×10⁻² S cm⁻¹) and potential values, though the charge/discharge capacity is decreased to 160 mAh g⁻¹ at 0.1 C rate, as expected. In this paper, we report the preparation of LiFe_{0.3}Mn_{0.7}PO₄/C particles using NMI as a carbon source that results in 3% C by weight, and on the detailed material

characterization including electrochemical performance upon using this compound as a cathode material in a lithium cell.

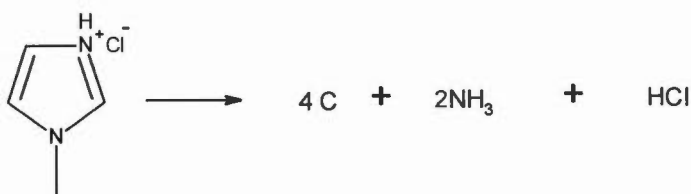
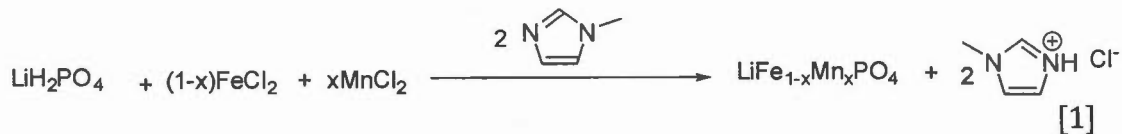
2. Experimental

2.1. Materials

All chemicals for the synthesis of $\text{LiFe}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{PO}_4/\text{C}$ were purchased from Aldrich and used without further purification. Lithium dihydrogen phosphate (LiH_2PO_4) was purchased in 99.99% purity, anhydrous ferrous chloride (FeCl_2) was 98% pure, anhydrous manganese (II) chloride (MnCl_2) was 99.99% pure and anhydrous *N*-methylimidazole (NMI) was 99.9% pure. The tubular furnace used for the annealing step was Lindberg/Blue M, model TF55035A-1. The electrochemical coin cells were assembled using a lithium foil anode (Alfa Aesar, 99.9%), acetylene black (100% pure), polyvinylidene fluoride binder, PVdF (Kynar KF Polymer, W#1100, $600\,000\text{ g mol}^{-1}$), anhydrous *N*-methyl-2-pyrrolidone, NMP (Aldrich, 99.5%) and carbon-coated Al foil (Exopack #2651). The electrolyte was LiPF_6 dissolved in a 1:1 (wt.%) mixture of ethylene carbonate (EC) and dimethyl carbonate (DMC) (BASF); a porous polypropylene film (Celgard 2500) was used as a separator

2.2. General procedure for the preparation of lithium iron manganese phosphate ($\text{LiFe}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{PO}_4/\text{C}$)

Preparation of the compound $\text{LiFe}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{PO}_4/\text{C}$ was performed via a colloidal route with reaction between LiH_2PO_4 , FeCl_2 and MnCl_2 , all dissolved in NMI according to the following procedure. In three separate flasks and in an argon-filled glove box, LiH_2PO_4 (10 mmol, 1.030 g) was dissolved in 50 ml of NMI, 30% of FeCl_2 (3 mmol, 0.380 g) was dissolved in 25 ml of NMI, and 70% of MnCl_2 plus a 50% excess (10.5 mmol, 1.321 g) was dissolved in 45 ml of NMI. The excess of MnCl_2 has been used as a result of the lower reactivity of manganese, as revealed by chemical analysis of the material obtained using stoichiometric values. The three solutions were then removed from the glove box and were stirred separately at 45 °C for 24 h. Afterward, in an argon-filled glove box, the three solutions were then mixed together, removed from the glove box after mixing, and stirred at 45 °C for 3 h. The solution was let to cool down to room temperature and then further cooled down by adding some ice to complete precipitation. The yellow precipitate obtained was filtered under vacuum and the unwashed product was dried for 12 h in a vacuum oven charged with P_2O_5 . The dried product was ground in a mortar to break any possible agglomeration of the amorphous product. The product was then heated in a tubular furnace at 650 °C for 3 h under vacuum to give $\text{LiFe}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{PO}_4/\text{C}$ as black crystals. The crystals were ground by a mortar and kept in a desiccator for further usage. Precipitation of $\text{LiFe}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{PO}_4/\text{C}$ is shown in Equations 1 and 2 ($x = 0.7$):



[2]

2.3. Thermal, structural, chemical and electrical characterization

Thermal analyses (TGA and DSC) of the synthesized amorphous powder (before annealing) were performed under N₂ atmosphere. The thermal properties of the samples were examined using thermogravimetric analysis (Thermogravimetric Analyzer TGA, Seiko Instrument Inc., TG/TDA 6200) and a modulated differential scanning calorimeter, m-DSC (Mettler Toledo DSC 1). The prepared cathode material was characterized by powder X-ray diffraction (XRD, Bruker D8 Advance using Cu K α radiation ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$)) in order to determine their crystal structure and crystalline phases. The analyses were performed with a step size of 0.02° and a step time of 7200 seconds in the diffraction angle range of 2θ from 10 to 90° at 25°C .

Raman scattering experiments were conducted on an integrated Raman microscope system (RENISHAW inVia Raman Microscope) to observe the carbon structure of the carbon-coated $\text{LiFe}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{PO}_4/\text{C}$ particles. The excitation wavelength was supplied by an internal Ar^+ (514 nm) laser set at a power of 5 mW to avoid thermal damage to the samples. Morphological characterization of the samples was conducted by employing field-emission scanning electron microscopy (FE-SEM, Hitachi S-4300 Se/N). Particle size and thickness of the carbon layer were characterized by a high-resolution transmission electron microscope, HR-TEM (JEOL JEM-2100F TEM) operating at an accelerating voltage of 200 kV.

Energy dispersive X-ray analysis (EDX) operating at an accelerating voltage of 20 kV was carried out in order to determine the chemical composition of the sample (except for lithium). Quantitative elemental analyses of Li, Fe and Mn in the synthesized particles were performed by atomic absorption/emission spectrophotometer (AAS/AES, Varian, SpectrAA 220 FS). For this analysis, 30 mg of the $\text{LiFe}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{PO}_4$ powder were digested in a 1% (v/v) aqueous solution of the concentrated acids $\text{HNO}_3:\text{HCl}$ (1:1 v/v). The carbon content of the annealed samples was determined by elemental analysis (EAS1108 model, Fisons instruments S.P.A).

Electronic conductivity measurements of the $\text{LiFe}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{PO}_4/\text{C}$ samples were made on a disc-shaped pellet by the four-point probe van der Pauw method. The probes were pressed on the surface of the pellet (12 mm diameter and 1.21 mm thick).

A home-built measuring station (Keithley instruments inc.: 7001 switch system, 6220 precision current source and 2000 multimeter) was used.

2.4. Electrochemical measurements

The electrochemical properties of the powders were evaluated using CR2032-type coin cells. The test cells were fabricated using lithium foil as the anode (1.54 cm^2) and 85 wt.% $\text{LiFe}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{PO}_4/\text{C}$ powder mixed with 10% acetylene black and 5% PVdF binder dissolved in NMP as the cathode. A mechanical mixing system was used to prepare the mixture and the resulting electrode films were casted onto carbon-coated Al foil and dried at 60°C for 24 h under vacuum and cut into a circular shape (1.76 cm^2). The active material loading was about 3.58 mg and the typical thickness of the active layer was $20 \text{ }\mu\text{m}$. A circular porous polypropylene film (Celgard 2500), used as a separator, was assembled with lithium metal as anode into coin-type cells (CR2032) in an argon-filled glove box (H_2O and $\text{O}_2 < 1 \text{ ppm}$). 1 M LiPF_6 dissolved in a 1:1 (% by weight) mixture of ethylene carbonate (EC) and dimethyl carbonate (DMC) was used as the electrolyte. Electrochemical cycle tests were performed at ambient temperature by using a galvanostat/potentiostat VMP3 electrochemical station (Bio-Logic). Galvanostatic charge/discharge cycling was carried out at C/20, C/10, C/4 and C/2 rates, at a constant current density of 0.345 mA cm^{-2} for the 1C rate ($1\text{C} = 170 \text{ mAh g}^{-1}$), in the voltage range of 2.2–4.2 V vs. Li^+/Li at room temperature. Cyclic voltammetry (CV) measurements were conducted in the potential range of 2.2–4.2 V vs. Li^+/Li at a scanning rate of 0.05 mV s^{-1} .

3. Results and discussion

3.1. Thermal, structural, chemical and electrical characterization

The basic characterization of the synthesized material involved the study of the thermal properties of amorphous $\text{LiFe}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{PO}_4$ (before performing the annealing step) using thermogravimetric analysis (TGA). The TGA/DTG (derivative thermogravimetric) curves of amorphous $\text{LiFe}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{PO}_4$ recorded at a heating rate of $5\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ in nitrogen atmosphere are shown in Figure 1. The compound presents three clear DTG peaks at 125, 240 and $328\text{ }^\circ\text{C}$ when heated over the temperature range from $0\text{ }^\circ\text{C}$ to $800\text{ }^\circ\text{C}$ to produce the final crystalline carbon-coated $\text{LiFe}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{PO}_4$ particles.

The first weight loss corresponding to the peak observed at $125\text{ }^\circ\text{C}$ is most likely caused by the elimination of water molecules absorbed by $\text{LiFe}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{PO}_4$ particles during the sample preparation. A spike can be observed around $180\text{ }^\circ\text{C}$, which may correspond to the weight loss attributed to desorption of NMI (the boiling point of NMI is $198\text{ }^\circ\text{C}$). A small weight loss observed at $240\text{ }^\circ\text{C}$ is unknown and is difficult to pertain to any physical or chemical transformation, and was also observed in our studies with LiFePO_4 and $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$ [16,17]. The weight loss observed between $328\text{ }^\circ\text{C}$ and $400\text{ }^\circ\text{C}$ corresponds to carbonization of the molten salt NMIH^+Cl^- derived from NMI (see Equation 2) [16-18]. The small weight loss observed beyond $400\text{ }^\circ\text{C}$ may correspond to the decomposition of $\text{LiFe}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{PO}_4$

forming $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$, which well correlates with the impurity phase observed by XRD as will be discussed below. The dehydration, carbonization and decomposition peaks processes are in good agreement with those reported in the literature [16-18].

The DSC curve for amorphous $\text{LiFe}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{PO}_4$ recorded over the temperature range from 0°C to 450°C at the heating rate of $10^\circ\text{C min}^{-1}$ in nitrogen atmosphere is shown in Figure 2. The curve shows two endothermic peaks at 120°C and 191°C , and one exothermic peak at 343°C . The endothermic peaks can be associated with the evaporation of water and of the organic solvent NMI (b.p of NMI = 198°C), whereas, the exothermic peak may be associated with the crystallization of $\text{LiFe}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{PO}_4$ following the carbonization of molten salt NMIH^+Cl^- derived from NMI, in fairly good agreement with the DTG curve depicted in Figure 1. The same three peaks were observed in our studies with LiFePO_4 [17] and $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$ [16] though with slightly different values due to different compositions of the materials.

The X-ray diffraction pattern of $\text{LiFe}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{PO}_4/\text{C}$ powder calcined at 650°C for 3 h under vacuum is shown in Figure 3, confirming an orthorhombic *Pnma* olivine phase (JCPDS no. 01-081-1173) [19]. The diffraction peaks show a highly crystalline olivine structure except for some weak peaks, which can be attributed to impurity phases such as $\text{Fe}(\text{PO}_3)_3$, $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$ and $\text{Mn}_3\text{P}_6\text{O}_{18}$. Such impurity may result from the instability of $\text{LiFe}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{PO}_4$ at temperatures above 400°C , as suggested by Park

et al. [20]. Similar small fractions of impurities like FeP and $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ were obtained by Yao *et al.* [21] for $\text{LiFe}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{PO}_4$ synthesized via a sol–gel route.

The lattice parameters a , b and c , and the cell volume V are 10.396 Å, 6.074 Å, 4.723 Å and 298.23 Å³, respectively, calculated from the Miller indices (h , k , l) and the observed d_{hkl} spacing of the (101), (211) and (311) peaks using a least square fit from the $Pnma$ orthorhombic space group. These values are slightly smaller than the lattice parameter experimental values reported by Yao *et al.* [21] ($a = 10.416$ Å, $b = 6.073$ Å, $c = 4.730$ Å, unit-cell volume = 299.26 Å³). In agreement with previous reports, the crystal lattice parameter experimental values are increased with an increase in the Mn/Fe atomic ratio, recalling the following values for our recent works on LiFePO_4/C : $a = 10.302$ Å, $b = 6.010$ Å and $c = 4.683$ Å ($V = 289.95$ Å³) [17] and $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4/\text{C}$: $a = 10.367$ Å, $b = 6.055$ Å and $c = 4.705$ Å ($V = 295.34$ Å³) [16]. This increase is attributed to the difference in the ionic radius between Fe^{+2} (0.78 Å) and Mn^{+2} (0.81 Å).

The $\text{LiFe}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{PO}_4$ crystallite size (C.S.) was calculated using Scherrer's formula:

$$C.S. = \frac{0.9 \lambda}{B \cos \theta} \quad [2]$$

where λ is the wavelength of the X-ray source ($\lambda = 1.5406$ Å), B is the full-width at half-maximum intensity (FWHM) in radians of a given diffraction line, and θ is the

corresponding Bragg angle. The average crystallite size of the sample calculated from various Bragg angles corresponding to the (200), (101), (111), (211) and (311) lines, is 30 nm.

In order to analyze the structure of the *in situ* carbon coating on the surface of the primary $\text{LiFe}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{PO}_4$ /C particles, Raman spectroscopy was used. Figure 4 displays the Raman spectrum of $\text{LiFe}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{PO}_4$ /C recorded using the 514.5 nm laser line. The spectrum clearly displays two intense broad peaks at 1350 and 1575 cm^{-1} . The first peak is attributed to the D band (disordered carbon) that corresponds to the sp^3 coordinated carbon, and the other to the G band (first-order scattering of the E_{2g} vibrational mode in graphite sheets) that corresponds to the sp^2 coordinated carbon [22-24]. A weak peak can be observed at 945 cm^{-1} which corresponds to the symmetric stretching mode of $(\text{PO}_4)^{3-}$ oxoanions of $\text{LiFe}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{PO}_4$ /C. As seen from Figure 4, the ratio of D to G band intensity (I_D/I_G) is equal to 0.92. This ratio is consistent with the previously reported results [16] indicating a lower amount of sp^2 domains compared to natural graphite and a large amount of disordered carbon structure.

Scanning electron microscopy (SEM) images of $\text{LiFe}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{PO}_4$ /C particles are shown in Figure 5, at different magnifications (a: x90 000; b: x20 000; c: x250 000). The images show that the samples calcined at 650 °C for 3 h are composed of non-spherical agglomerated nanoparticles. It is difficult to distinguish between primary

and secondary grains, as it can be seen that the samples are composed of agglomerated nanoparticles with an average width varying between 50 and 70 nm, and average length varying between 120 and 150 nm. These experimental values well correlate with the crystallite size values determined by XRD. It is noteworthy that the primary grains of $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4/\text{C}$ were more spherical, uniform and smaller than those of $\text{LiFe}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{PO}_4/\text{C}$, owing partially to the larger radius of Mn^{2+} ions in the Mn enriched sample as compared to the radius of Fe^{2+} ions. The shape of these particles is clearly shown in the TEM images discussed below.

The presence of a uniform carbon coating layer on the surface of primary $\text{LiFe}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{PO}_4/\text{C}$ particles was demonstrated by high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM). Figure 6 reveals that the nanoparticles are well covered by an amorphous phase of carbon layer with a thickness varying between 3 and 6 nm. The light grey region corresponds to homogeneous carbon layer uniformly covering the surface of primary particles of $\text{LiFe}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{PO}_4/\text{C}$ (the dark region). The carbon layer formed during the heat treatment at 650 °C is responsible for facilitating good transport of electrons and for limiting particle growth. This will improve diffusion of lithium ions from the poorly conducting material, and will lead to very good conductivity and electrochemical performance. As seen in Figure 6d, nanoparticles show a well-crystallized structure in agreement with the XRD observation. In agreement with to the SEM images, the particle size is about 60 nm in width and 120 nm in length.

Energy-dispersive X-ray analysis (EDX) was used to determine the stoichiometry of $\text{LiFe}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{PO}_4/\text{C}$ and the data indicate that the average (Fe+Mn)/P atomic ratio is 0.941 ± 0.043 ($n = 4$). Atomic absorption spectroscopy (AAS) indicates a stoichiometry of Fe = 0.295 and Mn = 0.722. The average (Fe+Mn)/Li atomic ratio in the $\text{LiFe}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{PO}_4/\text{C}$ powder, determined by AAS, is 1.035. Combining the results from EDX and AAS analyses suggests that the actual stoichiometry of $\text{LiFe}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{PO}_4$ is $\text{Li}_{0.982}\text{Fe}_{0.295}\text{Mn}_{0.722}\text{PO}_4$, which is very close to the desired value. The synthesized nanoparticles are highly conductive ($9.7 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ at 22°C) due to their high carbon content as clearly shown in the TEM results. The carbon content was determined by elemental analysis to be 3.0 % by weight, slightly more than for LiFePO_4/C (2.53 %) [17] and a little less than for $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4/\text{C}$ (3.71 %) [16].

3.2. Electrochemical studies

The electrochemical features of $\text{LiFe}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{PO}_4/\text{C}$ cathode materials were firstly investigated by cyclic voltammetry (CV). Figure 7 displays the cyclic voltammogram of $\text{LiFe}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{PO}_4/\text{C}$ sintered at 650°C for 3 h, at the scan rate 0.05 mV s^{-1} in the voltage range of 2.8–4.2 V vs. Li^+/Li at 20°C . The characteristic curve shows that the cell exhibits two oxidative and reductive peaks involving the redox couples $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ and $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$. The $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ redox couple reveals an anodic peak at 3.65 V and a cathodic peak at 3.49 V during the charge–discharge cycling process. In addition, the

cyclic voltammogram reveals two other peaks, with one incomplete appearing at 4.19 V, attributed to the oxidation of Mn^{2+} species during the anodic (charge) sweep. This incomplete peak is due to the maximum potential limit of our potentiostat, as was observed in our recent studies involving $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4/\text{C}$ [16]. The other well-defined peak, appearing at 3.97 V, is associated with the reduction of Mn^{3+} ions. Regarding the $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4/\text{C}$ material performed under the same conditions, the oxidation/reduction reactions of the $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ redox couple were reported at 3.59/3.43 V, and those of the $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ redox couple were located at 4.14/3.93 V [16]. The average potential ($E_{p1/2}$) for the $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ and $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ redox couples are, respectively, 3.51 and 4.03 V for the $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4/\text{C}$ -based cell, and 3.57 and 4.08 V for the $\text{LiFe}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{PO}_4/\text{C}$ -based cell. These results show that by increasing the Mn content of the positive electrode, the average potential of the redox peaks becomes greater. It is noteworthy that the $E_{p1/2}$ value for the $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ redox couple has been reported to be lower, at 3.43 V for the LiFePO_4/C -based cell [17].

At the scan rate of 0.05 mV s^{-1} , the potential difference between the anodic and cathodic peaks ($\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc}$) relative to the $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ and $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ redox couples is 0.16 V and 0.22 V, respectively. Similar results were reported for the $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4/\text{C}$ -based cell [16]. These ΔE_p values are higher than the 0.059 V value corresponding to a reversible Nernstian system. These results clearly demonstrate that the electrochemical lithium ion deintercalation/intercalation processes are kinetically quasi-reversible. As already reported by Back *et al.* [10], the

potential difference for the $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ redox reactions in $\text{LiFe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{PO}_4$ (with $x = 0.2, 0.4$)-based cells is greater than that for the $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ redox system at the same potential scan rate.

Galvanostatic measurements were performed in order to study the electrochemical performance of $\text{LiFe}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{PO}_4/\text{C}$ cathode materials for lithium batteries. Figure 8 displays the first charge–discharge curves of the cathode samples cycled at different current rates. First, the cell was discharged to 2.2 V vs. Li^+/Li at a low discharge rate of C/20 and then charged to 4.2 V vs. Li^+/Li at the same rate at room temperature. Afterward, increasing current rates (C/10, C/4 and C/2) were applied between 2.2 and 4.2 V vs. Li^+/Li . In agreement with the CV results, the discharge and charge curves clearly show two distinguished plateaus. The first one, associated with the $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ redox reaction, is located at a potential of about 3.5 V vs. Li^+/Li . The second one, corresponding to the $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ redox reaction is centred at a higher potential, around 4.1 V vs. Li^+/Li . However, upon increasing the charge/discharge rate to C/2, the two charge/discharge plateaus become barely visible due to the increased cell polarization. During the first discharge, $\text{LiFe}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{PO}_4/\text{C}$ material delivers a capacity of 137 mAh g^{-1} , 124 mAh g^{-1} , 95 mAh g^{-1} and 71 mAh g^{-1} , at C/20, C/10, C/4 and C/2 discharge rates, respectively. As seen in Figure 8, the first charge capacities at C/20, C/10, C/4 and C/2 are 140 mAh g^{-1} , 127 mAh g^{-1} , 96 mAh g^{-1} and 77 mAh g^{-1} , respectively. Again, a comparison of these results with our previous

findings for $\text{LiFe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{PO}_4$ ($x = 0$ and 0.5) performed at the same rates is instructive: the initial discharge capacities were found to be 164, 156, 140 and 120 mAh g^{-1} with $x = 0$, and 140, 130, 106 and 83 mAh g^{-1} with $x = 0.5$.

A decrease in the capacity of the $\text{LiMn}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4$ system with increasing Mn content has been previously reported [25]. Hong *et al.* [26] reported that the specific capacity of $\text{LiFe}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{PO}_4/\text{C}$, synthesized by a ball milling route using citric acid as the carbon source, was 138 mAh g^{-1} at C/10 rate. The disadvantage of this method is the lengthy preparation procedure of about 3.5 days for ball milling before the heat treatment, resulting in more waste of energy.

In order to evaluate the cell electrode stability, the performance of the $\text{LiFe}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{PO}_4/\text{C} \mid \text{LiPF}_6 \text{ 1 M-EC/DMC} \mid \text{Li}$ cell cycled between 2.2 and 4.2 V vs. Li^+/Li was studied; the results are depicted in Figure 9. The discharge capacity and the discharge/charge ratio extracted from cycling tests carried out at a current rate of C/10 at ambient temperature are clearly shown. The discharge capacity of the sample varies between 124 and 122 mAh g^{-1} for the 25 first cycles and then stays constant at 121 mAh g^{-1} until the 100th cycle, demonstrating that this cell exhibits excellent cycling stability. As a function of the cycle number, the discharge/charge ratio varies between 0.94 and 0.95 from the first to the 70th cycle, and then between 0.96 and 0.97 until the 100th cycle, resulting in an improved electrochemical performance.

4. Conclusions

A concise colloidal method for the synthesis of nanosized carbon-coated $\text{LiFe}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{PO}_4/\text{C}$ particles is reported. This process involves the use of LiH_2PO_4 , FeCl_2 , MnCl_2 and anhydrous N-methylimidazole (NMI) as starting materials, followed by an annealing step. Powder XRD analysis showed peaks corresponding to an olivine-type structure with an average crystallite size of 30 nm. SEM analysis showed agglomeration of non-spherical particles with an average width of 50–70 nm width and an average length of 120–150 nm. TEM images showed that the thickness of carbon coating around the $\text{LiFe}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{PO}_4$ particles is 3–6 nm with 3.0 wt.% carbon. A high electrical conductivity of $9.7 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ at 22 °C was measured. Cycling the cell between 2.2 and 4.2 V vs. Li^+/Li resulted in a discharge capacity of 137 mAh g^{-1} at the first cycle at C/20 rate, and 124 mAh g^{-1} for the first cycle and 122 mAh g^{-1} after 25 cycles measured at C/10 rate. The discharge capacity stayed constant at 121 mAh g^{-1} until the 100th discharge cycle, indicating excellent cycling stability of these cells with only a 2.4% decrease.

Acknowledgments

This work was financially supported by the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC). The authors would like to thank Mr. M. Preda (Département des sciences de la Terre et de l'atmosphère, Université du Québec à Montréal) for recording the XRD patterns and Mr. R. Lapointe (from the same department) for the SEM pictures and EDX analyses. We also thank Professor S. Schougaard for the access to his laboratory for the assembling of coin cells. Dr. Amer Hammami and Prof. A. ElDouhaibi are gratefully acknowledged, respectively, for providing ideas and English language revision.

References

- [1] A.K. Padhi, K.S. Nanjundaswamy, J.B. Goodenough, Phospho-olivines as positive electrode materials for rechargeable lithium batteries, *J. Electrochem. Soc.*, 144 (1997) 1188.
- [2] A.K. Padhi, K.S. Nanjundaswamy, C. Masquelier, S. Okada, J.B. Goodenough, Effect of Structure on the $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$ Redox Couple in Iron Phosphates, *J. Electrochem. Soc.*, 144 (1997) 1609.
- [3] S.Y. Chung, J.T. Bloking, Y.M. Chiang, Electronically conductive phospho-olivines as lithium storage electrodes. *Nat. Mater.*, 1 (2002) 123.
- [4] A.Yamada, S.C. Chung, K. Hinokuma, Optimized LiFePO_4 for Lithium Battery Cathodes, *J. Electrochem. Soc.*, 148 (2001) 224.
- [5] A.Yamada, M. Hosoya, S.C. Chung, Y. Kudo, K. Hinokuma, K.-Y. Liu, Y. Nishi, Olivine-type cathodes: Achievements and problems, *J. Power Sources*, 232 (2003) 119.
- [6] A. Yamada, Y. Kudo, K.Y. Liu, Reaction Mechanism of the Olivine-Type $\text{Li}_x(\text{Mn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4})\text{PO}_4$ ($0 \leq x \leq 1$), *J. Electrochem. Soc.*, 148 (2001) A747.
- [7] Z.G. Lu, H. Cheng, M.F. Lo, C.Y. Chung, Pulsed Laser Deposition and Electrochemical Characterization of $\text{LiFePO}_4\text{-Ag}$ Composite Thin Films, *Adv. Funct. Mater.*, 17 (2007) 3885.

- [8] C. Delacourt, L. Laffont, R. Bouchet, C. Wurm, J.B. Leriche, M. Morcrette, J.M. Tarascon, C. Masquelier, Toward Understanding of Electrical Limitations (Electronic, Ionic) in LiMPO_4 ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Mn}$) Electrode Materials, *J. Electrochem. Soc.*, 152 (2005) A913.
- [9] M. Yonemura, A. Yamada, Y. Takei, N. Sonoyama, R. Kanno, Comparative Kinetic Study of Olivine Li_xMPO_4 ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Mn}$), *J. Electrochem. Soc.*, 151 (2004) A1352.
- [10] Chang-Keun Back, Ri-Zhu Yin, Yang-Soo Kim, Studies on the Kinetic Properties of Mn-Rich $\text{LiFe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{PO}_4$ Olivine Phases as Cathode Materials for Li-Ion Rechargeable Batteries, *J. Electrochem. Soc.*, 160 (2013) A1551.
- [11] N.V. Kosova, E.T. Devyatkina, A.I. Ancharov, A.V. Markov, D.D. Karnaushenko, V.K. Makukha, Structural studies of nanosized $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$ under cycling by in situ synchrotron diffraction, *Solid State Ionics*, 225 (2012) 564.
- [12] Z. Yang, H. Yu, C. Wu, G. Cao, J. Xie, X. Zhao, Preparation of Nanostructured $\text{LiFe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{PO}_4$ ($x = 0, 0.2, 0.4$) by Reflux Method and Research on the Influences of Fe(II) Substitution, *J. Mater. Sci. Technol.*, 28 (9) (2012) 823.
- [13] Y. P. Huang, T. Tao, Z. Chen, W. Hanc Y. Wu, C. Kuang, S. Zhou, Y. Chen, Excellent electrochemical performance of $\text{LiFe}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{PO}_4$ microspheres produced using a double carbon coating process, *J. Mater. Chem. A*, 2 (2014) 18831.

- [14] N. Alias, A.A. Mohamad, Advances of aqueous rechargeable lithium-ion battery: A review, *J. Power Sources*, 274 (2015) 237.
- [15] X. Zhou, Y. Deng, L. Wan, X. Qin, G. Chen, A surfactant-assisted synthesis route for scalable preparation of high performance of $\text{LiFe}_{0.15}\text{Mn}_{0.85}\text{PO}_4/\text{C}$ cathode using bimetallic precursor, *J. Power Sources*, 265 (2014) 223.
- [16] S. Dhaybi, B. Marsan, $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4/\text{C}$ Prepared Using a Novel Colloidal Route as a Cathode Material for Lithium Batteries, *J. Alloys Comp*, submitted March 21, 2017.
- [17] S. Dhaybi, A. Hammami, B. Marsan, A New Low-cost and Simple Colloidal Route for Preparing Carbon-coated LiFePO_4 for Lithium Batteries, *Electrochim. Acta*, submitted March 7, 2017.
- [18] C.G. Son, H.M. Yang, G.W. Lee, A.R. Cho, V. Aravindan, H.S. Kim, W.S. Kim, Y.S. Lee, Manipulation of adipic acid application on the electrochemical properties of LiFePO_4 at high rate performance, *J. Alloys Compd.*, 509 (2011) 1279.
- [19] V.A. Streltsov, E.L. Elokoneva, V.G. Tsirelson, N.K. Hansen, *Acta Crystallogr. B.*, 49 (1993) 147.
- [20] J-S. Park, S-M. Oh, Y-K. Sun, S-T. Myung, Thermal properties of fully delithiated olivines, *J. Power Sources*, 256 (2014) 479.

- [21] J. Yao, S. Bewlay, K. Konstantinov, V.A. Drozd, R.S. Liu, X.L. Wang, H.K. Liu, G.X. Wang, Characterisation of olivine-type $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ cathode materials *J. Alloy Compd.*, 425 (2006) 362.
- [22] D. Cho, P.N. Kumta, Surfactant based sol-gel approach to nanostructured LiFePO_4 for high rate Li-ion batteries, *J. Power Sources*, 163 (2007) 1064.
- [23] M.M. Doeff, Y. Hu, F. McLarnon, R. Kostecki, Electrochem. Effect of Surface Carbon Structure on the Electrochemical Performance of LiFePO_4 , *Solid-State Lett.*, 6 (2003) A207.
- [24] M.M. Doeff, Y. Hu, R. Kostecki, R. Finones, Electrochem. Electrochemical Performance of Sol-Gel Synthesized LiFePO_4 in Lithium Batteries, *Solid-State Lett.*, 151 (2004) A1279.
- [25] Z.-H. Wang, L.-X. Yuan, W.-X. Zhang, Y.-H. Huang, $\text{LiFe}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{PO}_4/\text{C}$ cathode material with high energy density for lithium-ion batteries, *J. Alloys Compd.*, 532 (2012) 25.
- [26] J. Hong, F. Wang, X. Wang, J. Graetz, $\text{LiFe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{PO}_4$: A cathode for lithium-ion batteries, *J. Power Sources*, 196 (2011) 3659.

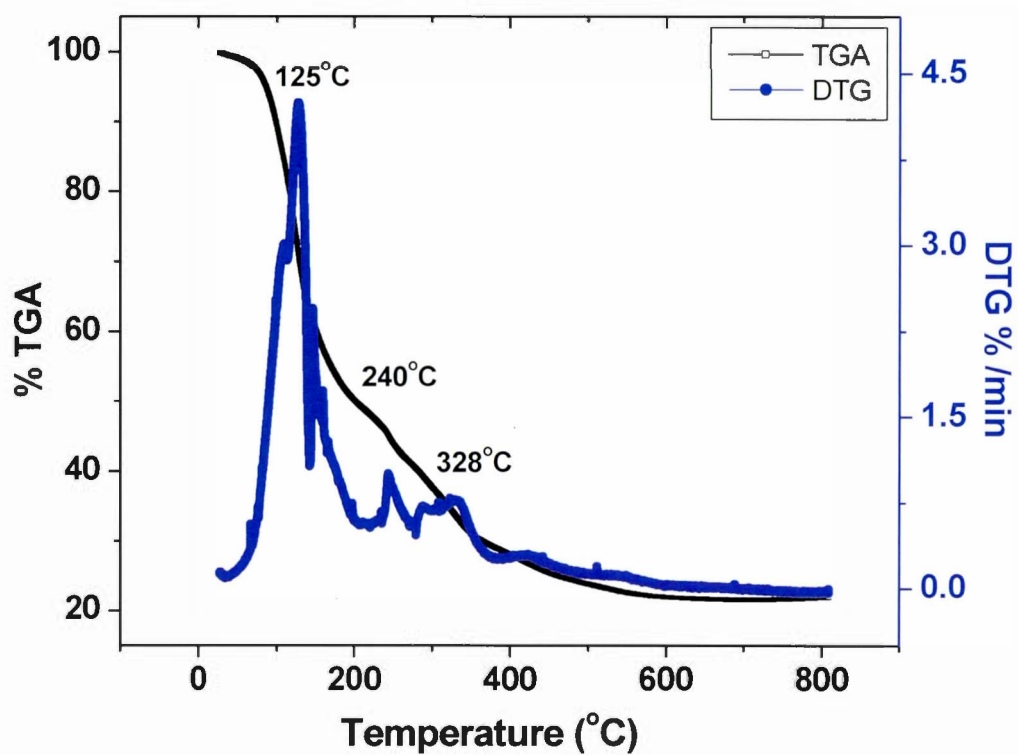


Figure 1. Thermogravimetric (TGA, black) and derivative thermogravimetric (DTG, blue) curves for amorphous $\text{LiFe}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{PO}_4$ recorded over the temperature range from 0°C to 800°C at a heating rate of $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$ in nitrogen atmosphere at 100 mL min^{-1} flow rate.

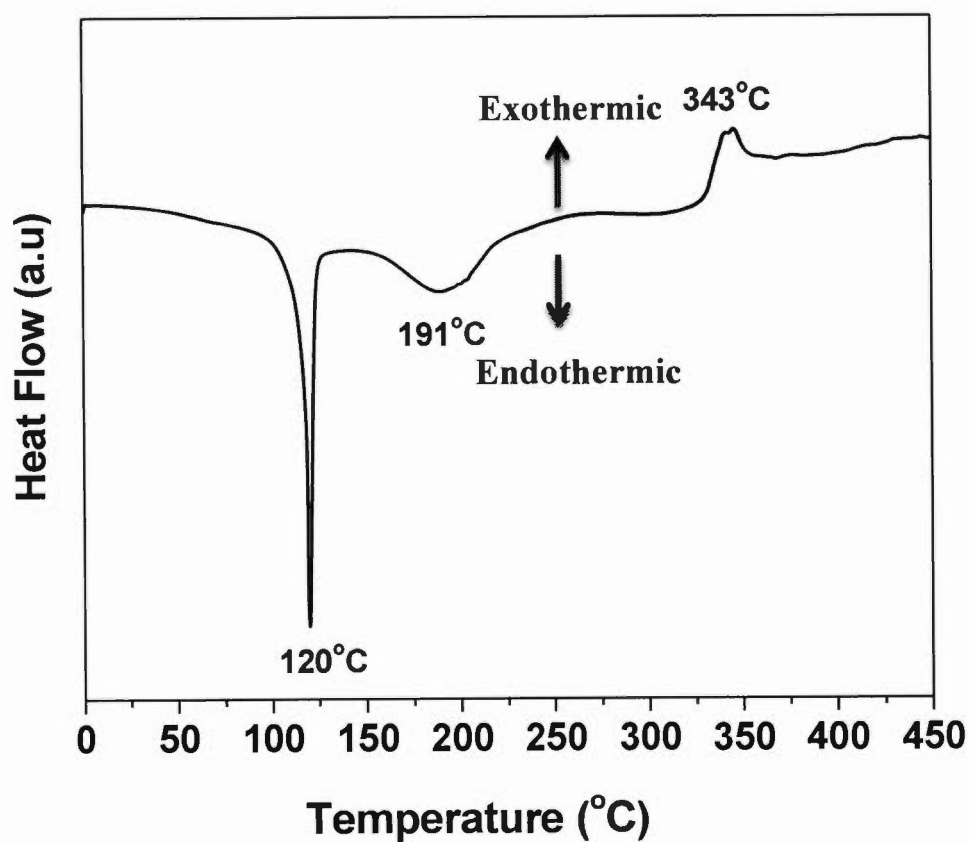


Figure 2. Differential scanning calorimetry (DSC) curve for amorphous $\text{LiFe}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{PO}_4$ recorded over the temperature range from 0°C to 450°C at a heating rate of 10°C min⁻¹ in nitrogen atmosphere at 50 mL min⁻¹ flow rate.

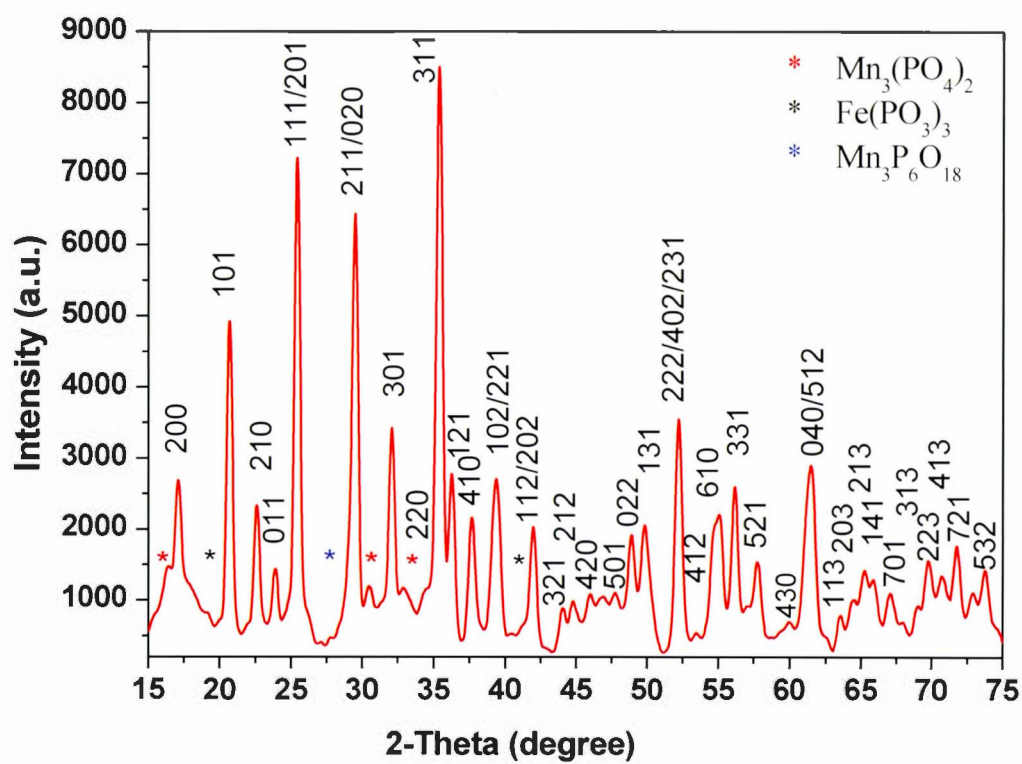


Figure 3. X-ray powder diffraction pattern ($\text{Cu K}\alpha_1$ radiation) of crystalline $\text{LiFe}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{PO}_4$ sample obtained using a heat treatment at 650°C for 3 h under vacuum.

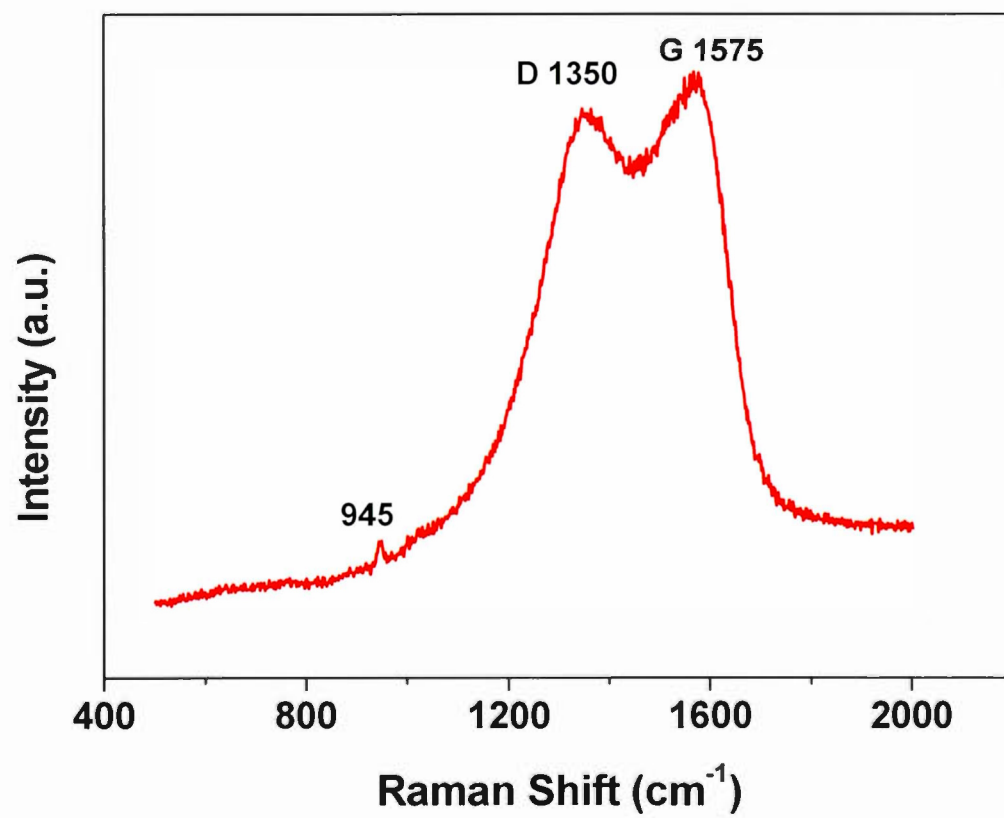


Figure 4. Raman spectrum of $\text{LiFe}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{PO}_4$ powder.

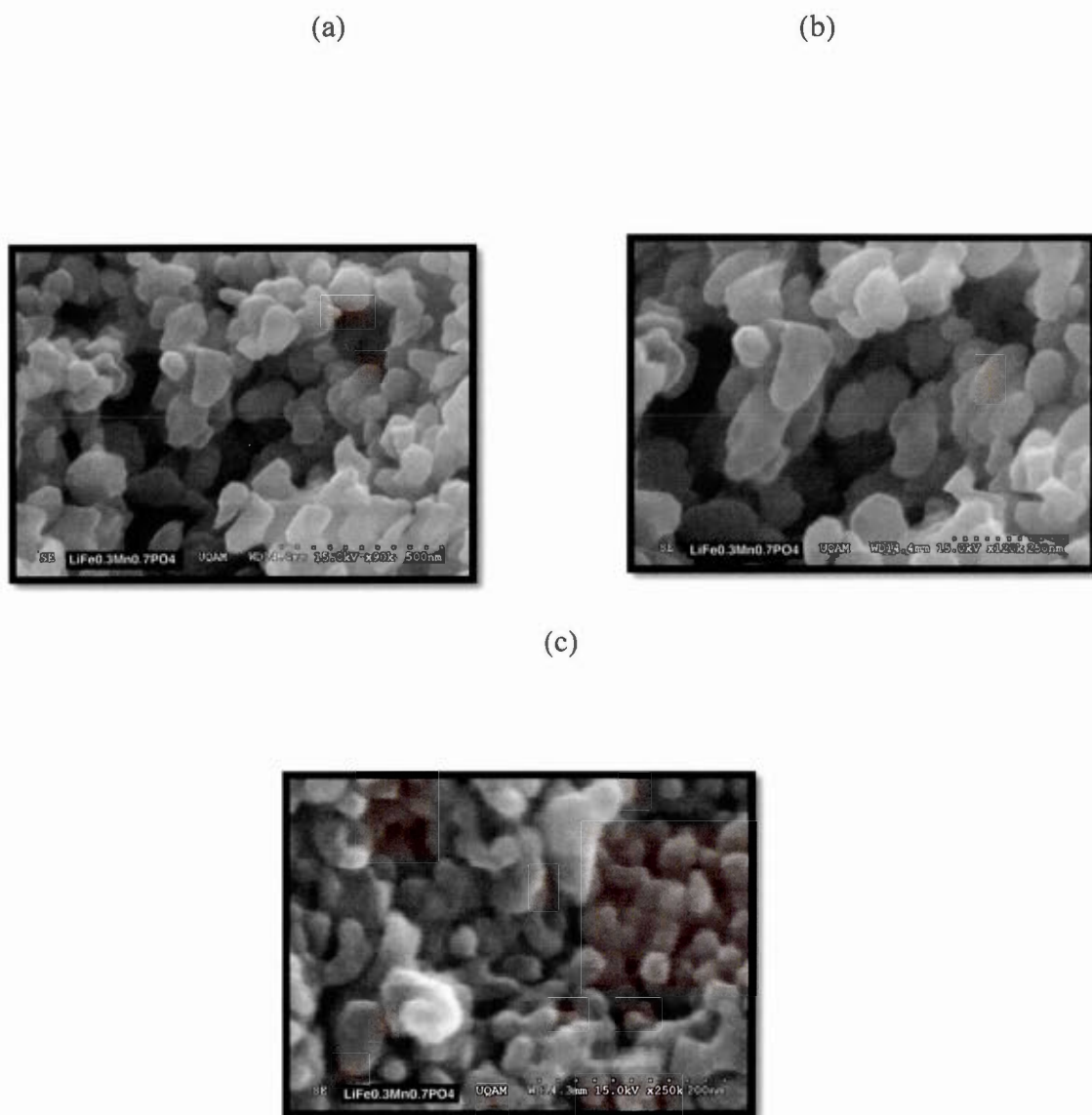


Figure 5. Scanning electron microscopy (SEM) images of $\text{LiFe}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{PO}_4$ powder sample at three magnifications: (a) $\times 90\,000$; (b) $\times 20\,000$; (c) $\times 250\,000$.

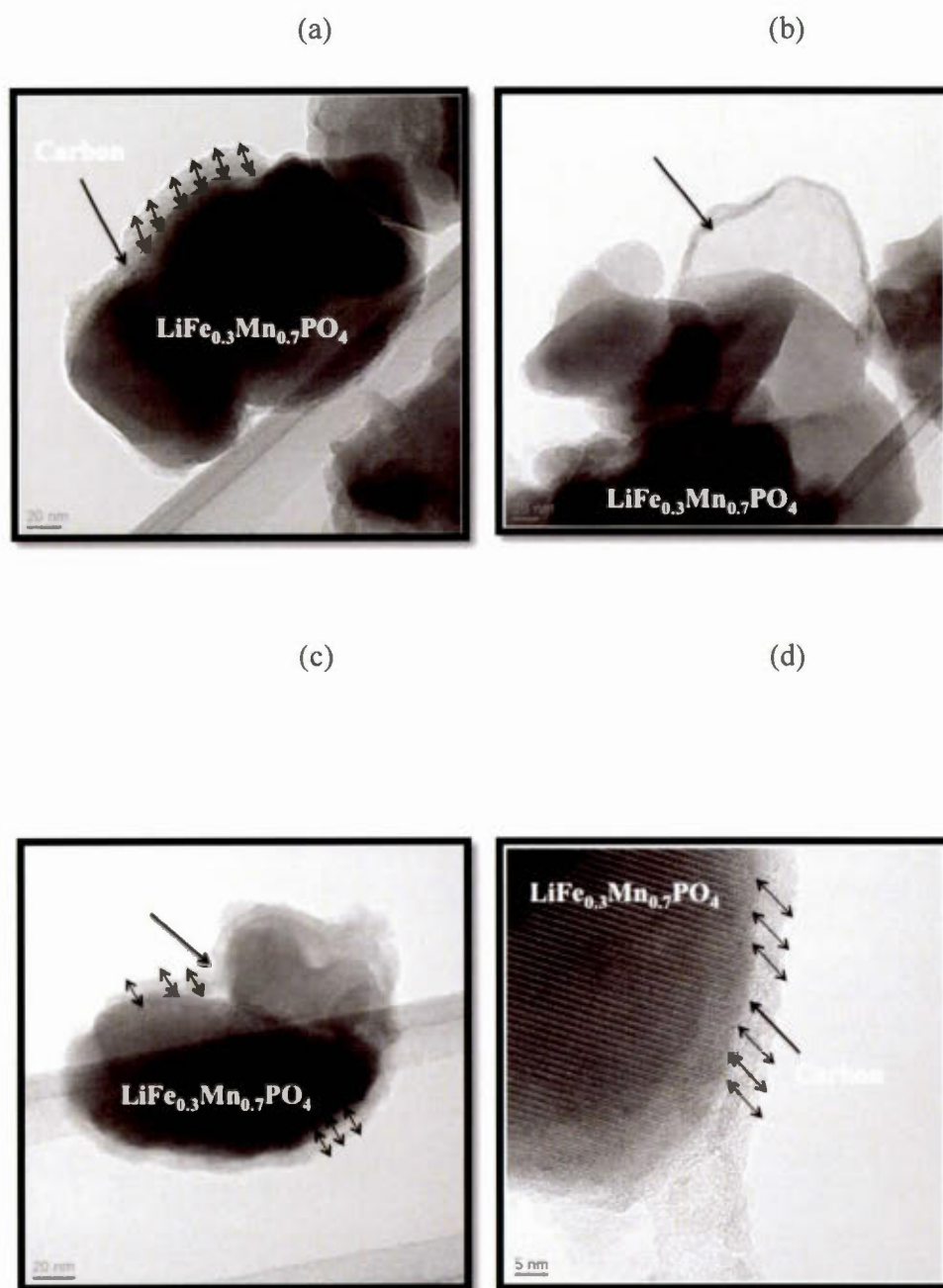


Figure 6. High-resolution transmission electron microscopy (HRTEM) images of carbon-coated $\text{LiFe}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{PO}_4$ particles: (a), (b) and (c): 20 nm scale; (d) 5 nm scale.

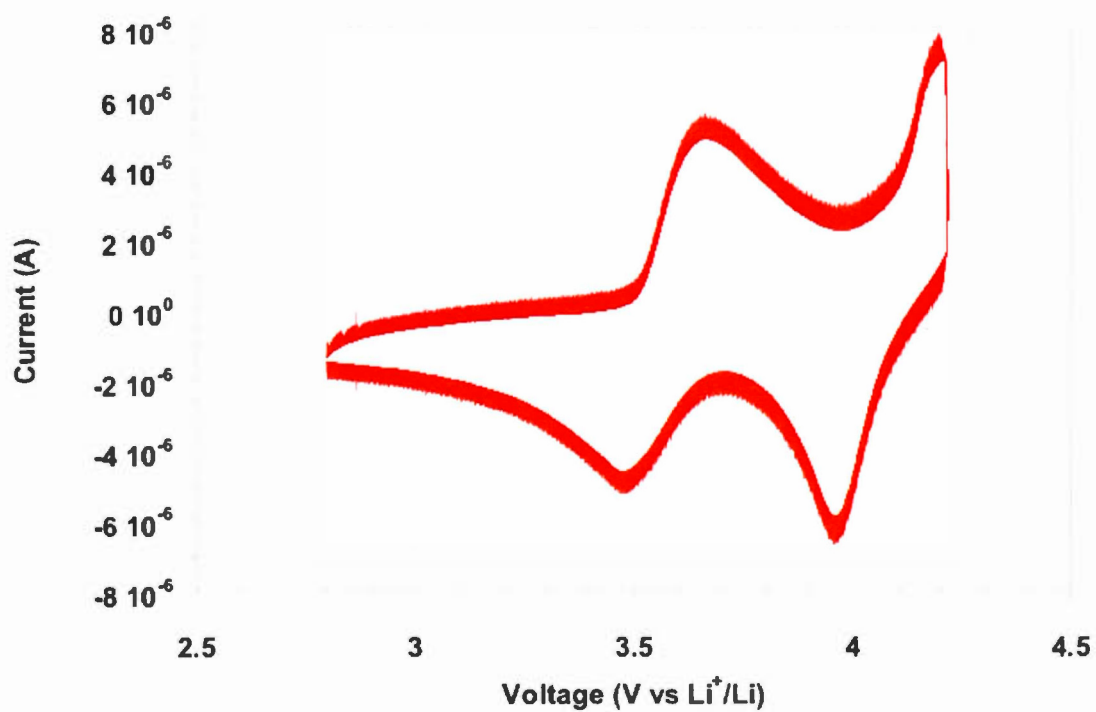


Figure 7. Cyclic voltammogram for the initial 2 cycles of $\text{LiFe}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{PO}_4/\text{C}$ sintered at 650 °C for 3 h at the scan rate 0.05 mV s^{-1} between 2.8 and 4.2 V vs. Li^+/Li at 20 °C.

Cell: $\text{LiFe}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{PO}_4/\text{C} \mid \text{LiPF}_6 \text{ 1 M-EC/DMC} \mid \text{Li}$.

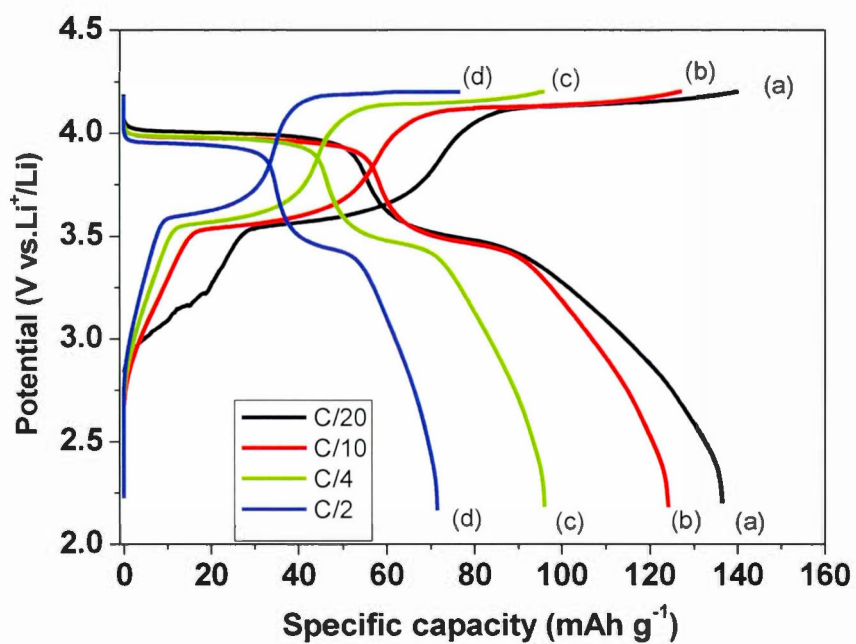


Figure 8. Initial charge/discharge curves of $\text{LiFe}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{PO}_4/\text{C}$ in the cell $\text{LiFe}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{PO}_4/\text{C} \mid \text{LiPF}_6 \text{ 1 M-EC/DMC} \mid \text{Li}$ with different rates (C/20, C/10, C/4 and C/2), studied in the voltage range of 2.2 and 4.2 V vs. Li^+/Li at 20 °C.

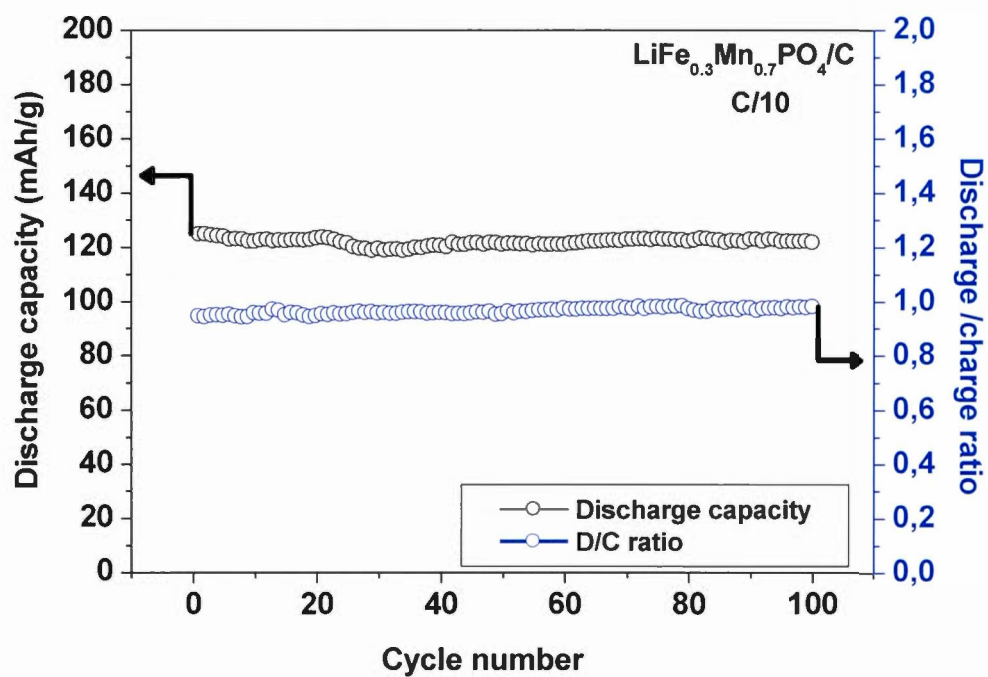


Figure 9. Discharge capacity and discharge/charge ratio vs. cycle number for the cell $\text{LiFe}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{PO}_4/\text{C} \mid \text{LiPF}_6 \text{ 1 M-EC/DMC} \mid \text{Li}$ at C/10 rate between 2.2 and 4.2 V vs. Li^+/Li at 20 °C.

CHAPITRE VI

DISCUSSION ET COMPARAISON

Dans ce projet, la recherche est consacrée à l'étude de la composition de l'électrode positive $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ ($x = 0, 0,3, 0,5$ et $0,7$) préparée par voie colloïdale et leur impact sur les performances des accumulateurs au lithium. Ainsi, l'influence de la température de chauffage, la structure cristallographique, la pureté, la morphologie des grains et de leur enrobage avec du carbone de nos échantillons synthétisés a été étudiée par différentes techniques d'analyses.

6.1 Caractérisations thermiques

6.1.1 L'analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique (ATG) a été réalisée sur les matériaux d'électrode synthétisés et avant recuit. Afin d'expliquer l'influence de la température sur le changement des propriétés de chaque matériau synthétisé, les échantillons amorphes ont été portés à une gamme de température allant de 30 à 800 °C avec une rampe de 5 °C min⁻¹. La Figure 6.1 montre un thermogramme de particules de $\text{LiFe}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{PO}_4$ issues de la synthèse colloïdale avant recuit, qui permet de préciser la stabilité du matériau. Sur cette figure, on aperçoit deux courbes différentes, le thermogramme ATG (courbe noire) et la dérivée de la variation de masse DTG (courbe bleue).

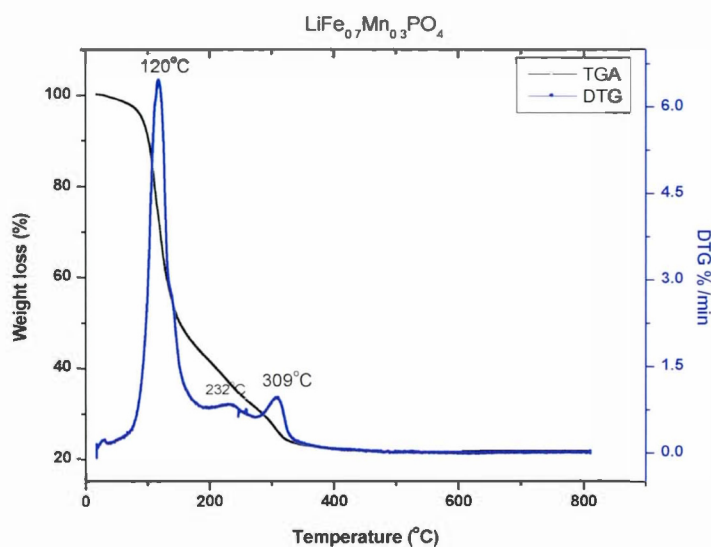


Figure 6.1 Thermogrammes ATG (noire) et DTG (courbe bleue) de particules de $\text{LiFe}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{PO}_4$ amorphes, effectués sous azote dans une gamme de température allant de 30 à 800 °C avec une rampe de température de 5 °C min⁻¹.

En effet, la dérivée de la variation de masse (DTG) indique la présence de trois phénomènes principaux traduisant la transformation de ces matériaux en fonction de la température. Ces trois pics ont été observés dans tous les échantillons synthétisés de $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ ($x = 0, 0,3, 0,5$ et $0,7$): Voir la Figure 1 de chaque article et la Figure 6.1. Les résultats correspondants sont présentés dans le Tableau 6.1.

Tableau 6.1 Récapitulatif des résultats DTG observés lors de la dégradation des composés $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$.

Composé	Pic 1	Pic 2	Pic 3
	°C	°C	°C
LiFePO_4	124	243	323
$\text{LiFe}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{PO}_4$	120	232	309
$\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$	123	245	305
$\text{LiFe}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{PO}_4$	125	240	328

Tout d'abord, un grand pic observé entre 120 et 125 °C correspond à l'évaporation de l'eau résiduelle contenue dans les composés et absorbée à la surface des matériaux durant leur préparation. Un épaulement de ce pic principal vers 180 °C, observé sur chaque échantillon, serait associé à l'évaporation des traces de solvant (NMI: $T_b=198$ °C) utilisé lors de leur synthèse. Entre 232 et 245 °C, on remarque un petit pic dont la provenance demeure inexpliquée. Cette perte de masse, relativement petite pour le LiFePO_4 , n'est pas toujours observée avec la même intensité suivant les autres échantillons (elle pourrait donc dépendre de la teneur en FeCl_2 et en MnCl_2 , variable d'un composé à l'autre). Enfin, un pic bien défini, situé entre 305 et 328 °C, pourrait être relié à la décomposition du sel fondu généré lors de la synthèse des matériaux et provenant du solvant organique NMI utilisé lors de la préparation.

6.1.2 Analyse par calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

Afin de mieux comprendre ce qui se produit lors du recuit des composés synthétisés, des analyses DSC ont été réalisées sur chacune des poudres $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ ($x= 0, 0,3, 0,5$ et $0,7$) préparées (avant recuit). Les analyses ont été effectuées sous azote afin de reproduire les conditions expérimentales de calcination dans le four tubulaire. Les résultats correspondants à chaque composé tirés de la Figure 2 de chaque article et de la Figure 6.2 sont présentés au Tableau 6.2.

La Figure 6.2 présente la courbe DSC de $\text{LiFe}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{PO}_4$ amorphe chauffé jusqu'à ~ 450 °C, avec une rampe de température de 10 °C min^{-1} pour tous les échantillons. Trois phénomènes principaux traduisent la transformation de ces matériaux en fonction de la température. Tout d'abord, deux pics endothermiques sont observés, le premier entre 120 et 125 °C et le second entre 186 et 193 °C, selon la nature du composé. Le premier pic correspond à l'évaporation de l'eau résiduelle contenue dans les composés, alors que le deuxième serait associé à l'évaporation des traces de solvant (NMI: $T_b=198$ °C) utilisé lors de leur synthèse. Entre 333 °C et 343

°C, on remarque un pic exothermique qui pourrait être relié à la cristallisation du matériau à la suite de la décomposition du sel fondu NMIH^+Cl^- généré lors de la synthèse des matériaux et provenant du solvant organique NMI. Un processus de carbonisation pourrait se produire, formant du carbone tel que détecté par spectroscopie Raman (voir plus loin).

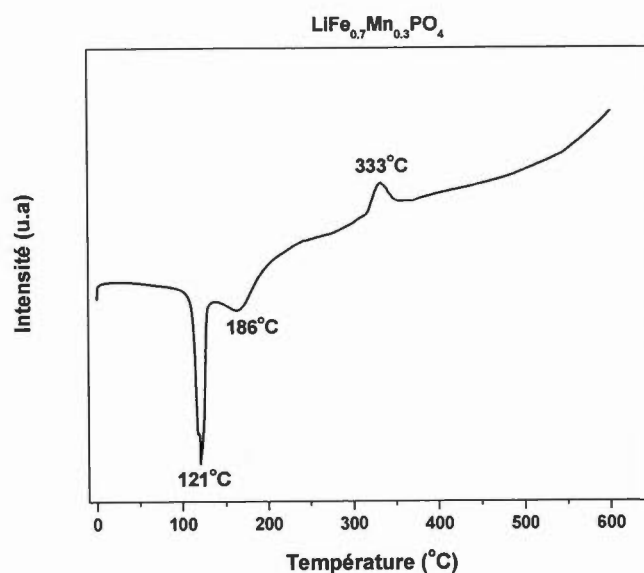


Figure 6.2 Courbes DSC pour des particules de $\text{LiFe}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{PO}_4$ amorphe chauffées sous vide entre 0 °C et 450 °C, avec une rampe de température de 10 °C min^{-1} sous azote.

Tableau 6.2 Récapitulatif des résultats DSC observés lors de la dégradation composés $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$.

Composé	Pic 1	Pic 2	Pic 3
	°C	°C	°C
LiFePO_4	125	193	341
$\text{LiFe}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{PO}_4$	121	186	333
$\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$	125	191	342
$\text{LiFe}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{PO}_4$	120	191	343

6.2 Caractérisations cristallines

6.2.1 Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

La Figure 6.3 illustre les diffractogrammes des particules de $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ ($x = 0, 0,3, 0,5$ et $0,7$) recuites à $550\text{ }^\circ\text{C}$ sous vide pendant 1 h. Les compositions indiquées représentent les stœchiométries nominales, c'est-à-dire basées sur la proportion des réactifs employés lors de la synthèse des matériaux. Une analyse détaillée des diffractogrammes montre quelques changements lorsque la teneur en manganèse augmente. Tout d'abord, l'intensité des pics a tendance à diminuer pour les composés riches en manganèse ($x = 0,5$ et $0,7$). En effet, le diffractogramme indique qu'un recuit à $550\text{ }^\circ\text{C}$ permettrait de former un composé LiFePO_4 bien cristallisé. Certains pics beaucoup moins intenses ne correspondant pas au LiFePO_4 sont également observés. Ainsi, une substance en faible pourcentage est indiquée sur le diffractogramme, correspondant à Li_3PO_4 .

En revanche, les poudres de composition correspondant à $x = 0,3, 0,5$ et $0,7$ auraient besoin d'une température plus élevée. La Figure 6.3 montre aussi que les composés contenant du manganèse contiennent des phases cristallines additionnelles généralement peu intenses, associées aux impuretés suivantes: $\text{Fe}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$, $\text{Fe}(\text{PO}_3)_3$, $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$ et $\text{Mn}_3\text{P}_6\text{O}_{18}$.

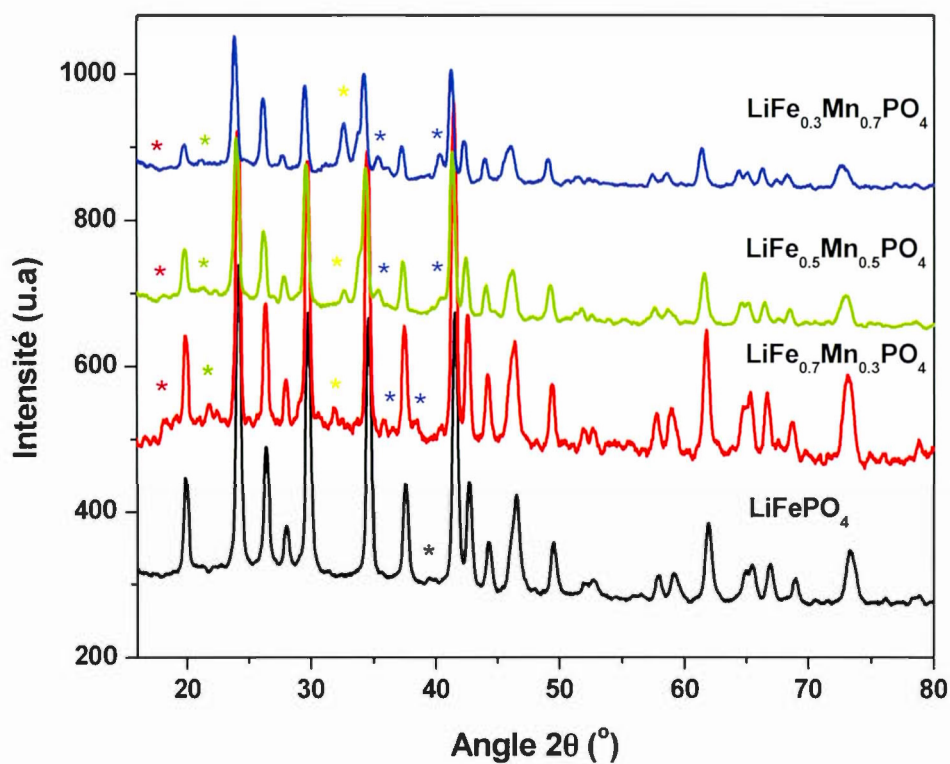


Figure 6.3 Spectres DRX (radiations Co-K α_1 : $\lambda=1,789 \text{ \AA}$) des poudres de $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ ($x = 0, 0,3, 0,5$ et $0,7$) recuites sous vide à $550 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 1 h.

(* Li_3PO_4 , * $\text{Fe}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$, * $\text{Fe}(\text{PO}_3)_3$, * $\text{Mn}_3\text{P}_6\text{O}_{18}$, * $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$)

Ensuite, plusieurs études ont été effectuées afin d'optimiser la température à laquelle la cristallisation du matériau s'effectue et afin d'obtenir des informations sur la nature et la cristallinité des phases présentes dans les échantillons étudiés. Pour cela, un nouvel échantillon, synthétisé toujours par la méthode colloïdale, a été recuit sous vide à 600 °C pendant 1 h. Le diffractogramme de LiFePO_4 présenté seul à la Figure 6.4, obtenu à cette plus haute température, est favorable à la formation de la phase cristalline de LiFePO_4 (pics plus intenses et plus étroits, caractéristiques d'une cristallinité plus élevée). On constate clairement la formation de la triphylite (système orthorhombique). La nature et la position des plans cristallins est en très bon accord avec les données de la littérature. Sur le diffractogramme, la nature cristalline de la triphylite (LiFePO_4) est identifiée par des traits verticaux rouges (fiche de référence) coïncidant avec les pics noirs expérimentaux. Ces pics ont été identifiés à l'aide de la fiche de référence JCPDS # 01-081-1173 correspondant à LiFePO_4 . Sur le diffractogramme, on aperçoit la formation d'une bande large et peu intense située entre 10° et 17° qui correspond à la réflexion du porte-échantillon en verre utilisé lors de l'analyse.

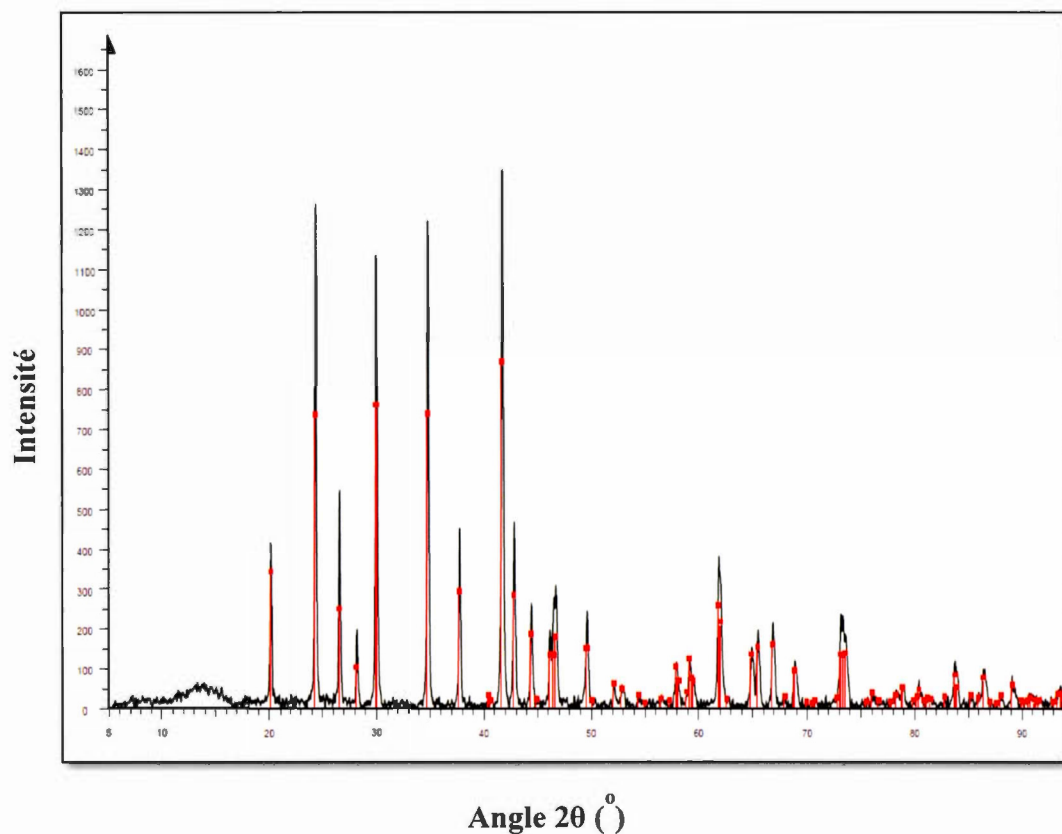


Figure 6.4 Diffractogramme des particules de LiFePO_4 recuites sous vide à $600\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 1 h (radiation $\text{Co-K}\alpha_1$; $\lambda=1.7890\text{ \AA}$). Identification des phases LiFePO_4 à l'aide de la fiche de référence JCPDS # 01-081-1173 tirée de la littérature. La Figure 3 de chacun des articles donne les plans de diffraction associés aux pics observés.

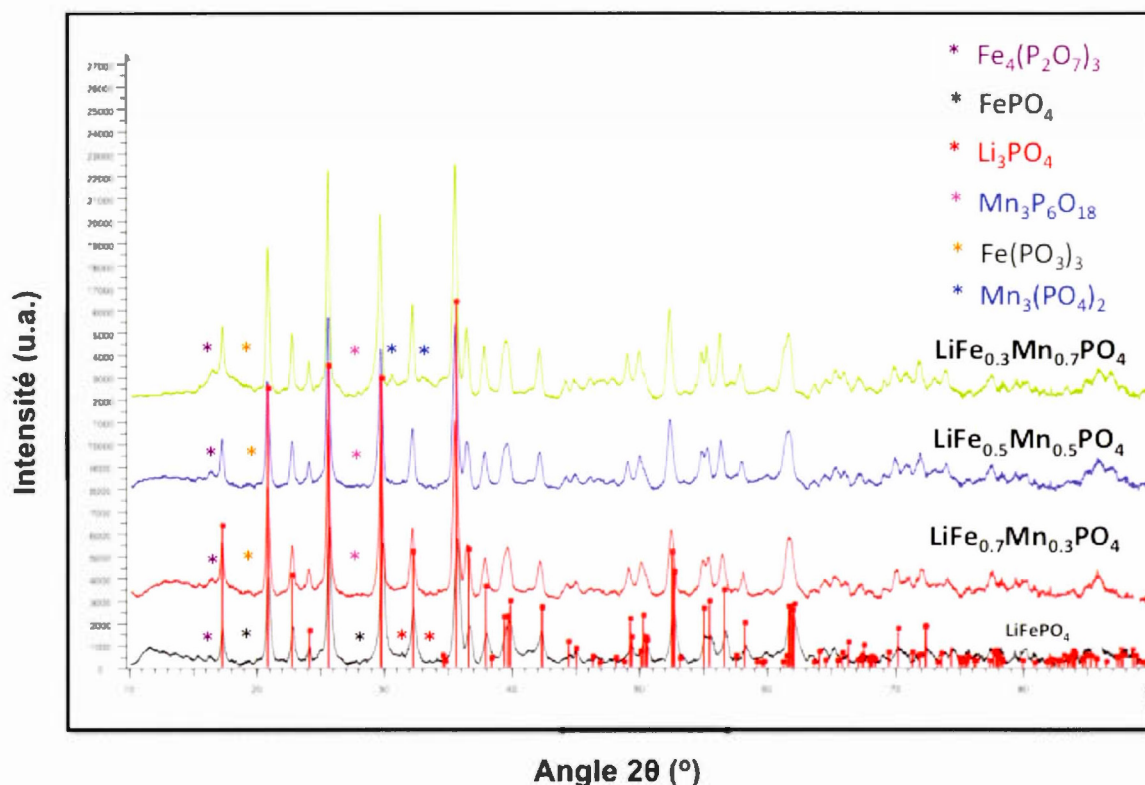


Figure 6.5 Superposition de diffractogrammes des poudres de $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ ($x = 0, 0,3, 0,5$ et $0,7$) recuites à $600\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 1 h ($x = 0$), $600\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 2 h ($x = 0,3$), $650\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 3 h ($x = 0,5$) et $650\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 3 h ($x = 0,7$). La Figure 3 de chacun des articles donne les plans de diffraction associés aux pics observés.

La Figure 6.5 illustre la superposition des diffractogrammes des particules de $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ ($x = 0, 0,3, 0,5$ et $0,7$) recuites sous vide à différentes températures selon les stœchiométries nominales. LiFePO_4 est recuit à $600\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 1 h et $\text{LiFe}_{0,7}\text{Mn}_{0,3}\text{PO}_4$ à $600\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 2 h. En augmentant la température de calcination vers $650\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 3 h, nous avons obtenu les composés $\text{LiFe}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{PO}_4$ et $\text{LiFe}_{0,3}\text{Mn}_{0,7}\text{PO}_4$ bien cristallisés (pics plus intenses et plus étroits, caractéristiques d'une cristallinité plus élevée). Sur ces diffractogrammes, certains pics beaucoup

moins intenses, ne correspondant pas aux matériaux désirés, ont été observés. Par exemple, les phases FePO_4 , Li_3PO_4 et $\text{Fe}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ ont été détectées sur le diffractogramme de LiFePO_4 . Il est à noter que l'impureté $\text{Fe}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ a été observée dans tous les diffractogrammes. Une analyse détaillée montre aussi que les composés contenant du manganèse contiennent deux phases cristallines additionnelles associées aux composés $\text{Mn}_3\text{P}_6\text{O}_{18}$ et $\text{Fe}(\text{PO}_3)_3$. Par ailleurs, la Figure 6.5 montre que le matériau plus riche en manganèse $\text{LiFe}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{PO}_4$ contient une phase cristalline additionnelle peu intense, associée à l'impureté $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$.

Les paramètres de maille a , b et c du système orthorhombique ont été calculés à l'aide de l'Équation 6.1 et des distances d_{hkl} entre les plans réticulaires (101), (211) et (311) qui sont parmi les pics de diffraction les plus intenses, où h , k et l représentent les indices de Miller. La Figure 3 de chacun des articles donne les plans de diffraction associés aux pics observés.

$$\left(\frac{1}{d}\right)^2 = \left(\frac{h}{a}\right)^2 + \left(\frac{k}{b}\right)^2 + \left(\frac{l}{c}\right)^2 \quad (6.1)$$

Tableau 6.3 Taille de cristallite, paramètres de maille et volume de la cellule unitaire du système cristallin orthorhombique pour $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ ($x = 0, 0,3, 0,5$ et $0,7$) recuit à 600°C pendant 1 h ($x = 0$), 600°C pendant 2 h ($x = 0,3$), 650°C pendant 3 h ($x = 0,5$) et 650°C pendant 3 h ($x = 0,7$).

x du composé	Taille cristallite (nm)	Paramètres de maille			
		a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)
$\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$					
0	25	10,302	6,010	4,683	289,95
0,3	26	10,348	6,024	4,694	292,60
0,5	27	10,367	6,055	4,705	295,34
0,7	30	10,396	6,074	4,723	298,23

Les résultats présentés dans le Tableau 6.3 indiquent que la valeur des trois paramètres, et par conséquent celle du volume de la maille cristalline, augmente de façon continue avec le taux de substitution du fer par le manganèse. Cette croissance des paramètres résulte de la différence de taille entre les ions Mn(II) ($r_{\text{Mn}^{2+}} = 0,81 \text{ Å}$) et Fe(II) ($r_{\text{Fe}^{2+}} = 0,78 \text{ Å}$) faisant partie de la maille cristalline. Les valeurs obtenues sont légèrement inférieures aux valeurs tirées de la littérature pour ces composés, à l'exception du paramètre b qui est en parfait accord. Ceci est en bon accord avec les

travaux de Honma *et al.*²⁰⁹ qui ont observé une augmentation des paramètres de la maille cristalline, en cas de la substitution fer dans LiFePO_4/C par le manganèse.

La taille des cristallites des composés $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ a été calculée à partir de la moyenne de la largeur à mi-hauteur des pics (200), (101), (111), (211) et (311), en utilisant l'Équation de Debye-Scherrer à partir des spectres des 3 articles (la Figure 3 de chacun des articles donne les plans de diffraction associés aux pics observés). Les résultats du Tableau 6.3 montrent que les cristallites deviennent de plus grande dimension lorsque le contenu en manganèse augmente, ce qui est en accord avec la variation des volumes de la maille cristalline (voir la Figure 6.6). L'augmentation de la température et du temps de recuit pourrait aussi contribuer à la tendance observée.

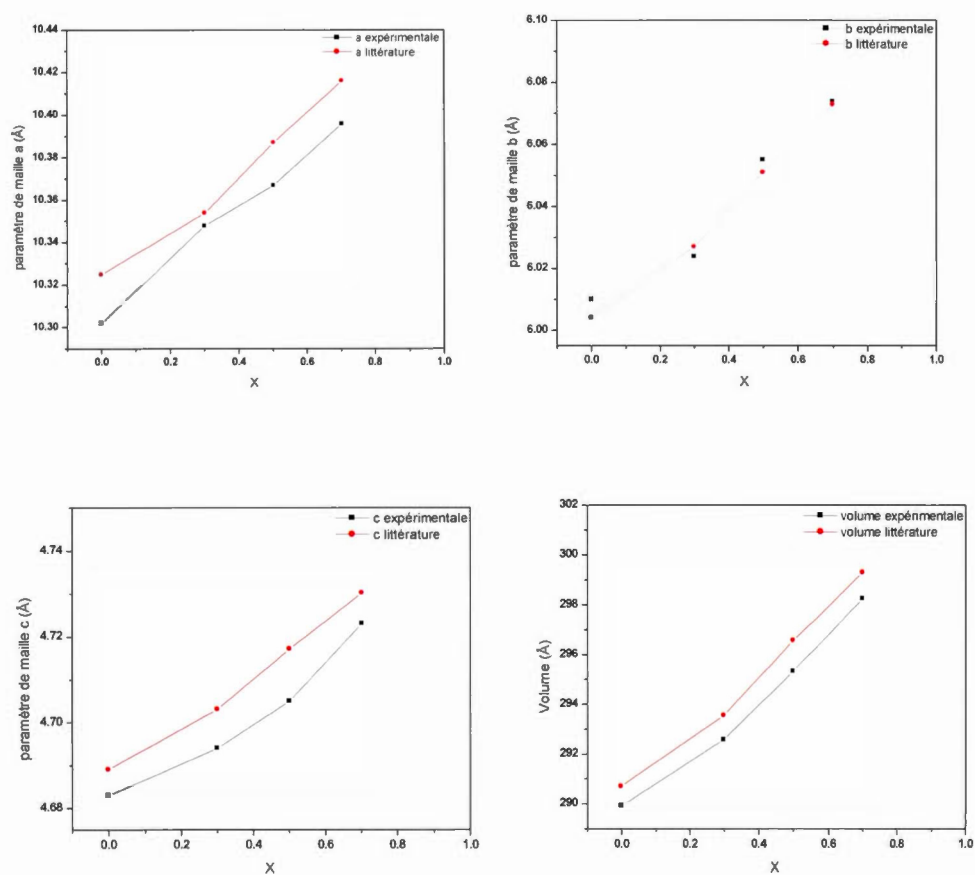


Figure 6.6 Paramètres de maille a , b et c , et volume de la cellule unitaire théoriques (courbe rouge) et expérimentaux (courbe noire) calculés à partir des plans réticulaires (101), (211) et (311) en fonction de la composition x pour $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$.

6.2.2 Analyse par spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman permet de caractériser le carbone contenu dans les échantillons synthétisés. La dégradation thermique du sel fondu formé lors de la synthèse des matériaux pourrait expliquer la présence du carbone. À titre d'exemple, la Figure 6.7 présente le spectre Raman de $\text{LiFe}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{PO}_4$ entre 600 et 2000 cm^{-1} .

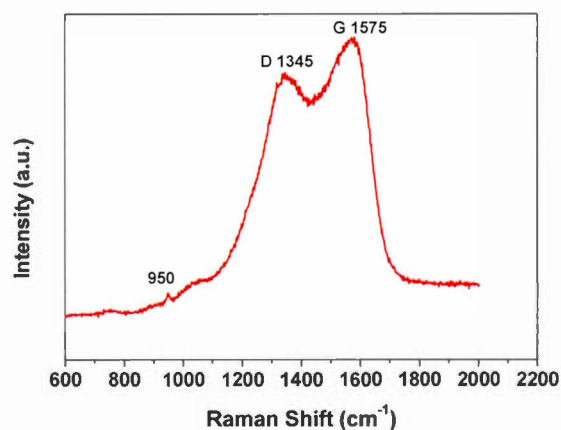


Figure 6.7 Spectre Raman des poudres de $\text{LiFe}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{PO}_4/\text{C}$, $\lambda = 514 \text{ nm}$; temps d'acquisition = 20 s.

En se référant à la Figure 4 de chaque article et à la Figure 6.7, on constate que le spectre de chaque échantillon présente deux bandes larges et intenses correspondant à l'enrobage de carbone, et un pic très peu intense correspondant au groupement $[\text{PO}_4]$ du matériau. L'enrobage des particules de $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ ($x = 0, 0, 3, 0,5$ et $0,7$) par le carbone masque les pics de vibration symétrique du groupement $[\text{PO}_4]$ visibles vers $945\text{-}950\text{ cm}^{-1}$, ce qui explique l'obtention de bandes très peu intenses par rapport aux autres. Par ailleurs, les deux autres bandes confirment la présence de carbone qui entoure les particules. Celle vers $1345\text{-}1350\text{ cm}^{-1}$ correspond au mode de type D (carbone désordonné, associé au mode de vibration A_{1g}), tandis que celle autour de 1575 cm^{-1} correspond au mode de type G (carbone graphitique ordonné, associé au mode de vibration E_{2g}). Ces deux bandes sont attribuées à un carbone hybridé sp^3 non-conducteur et à un carbone hybridé sp^2 conducteur, respectivement. Il est intéressant de noter que le ratio d'intensité des bandes D et G (D/G) diminue lorsque le contenu en manganèse est accru de 0% (0,90) jusqu'à 30% (0,88), et en passant de 50% (0,95) jusqu'à 70% (0,92), traduisant ainsi un plus haut taux de carbone graphitique plus conducteur (sp^2). Cela devrait mener à une conductivité électronique plus élevée pour les composés riches en manganèse.

Tableau 6.4 Données Raman des particules de $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ ($x = 0, 0,3, 0,5$ et $0,7$).

Composé	Pic 1	Pic 2	Pic 3	I_D/I_G
	(PO_4)	(D) sp^3	(G) sp^2	sp^3/sp^2
LiFePO_4	950	1345	1575	0,90
$\text{LiFe}_{0,7}\text{Mn}_{0,3}\text{PO}_4$	945	1355	1575	0,88
$\text{LiFe}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{PO}_4$	945	1355	1575	0,95
$\text{LiFe}_{0,3}\text{Mn}_{0,7}\text{PO}_4$	945	1350	1575	0,92

6.3 Caractérisations morphologiques

6.3.1 Microscopie électronique à balayage

Afin d'analyser la morphologie des nanoparticules de matériaux synthétisés, la microscopie électronique à balayage (MEB) a été utilisée. La Figure 6.8 illustre la microstructure des particules de $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ à un grossissement de 90 000x avec une échelle de 500 nm pour $x = 0,3, 0,5$ et $0,7$, et de 100 000x avec une échelle de 500 nm pour $x = 0$.

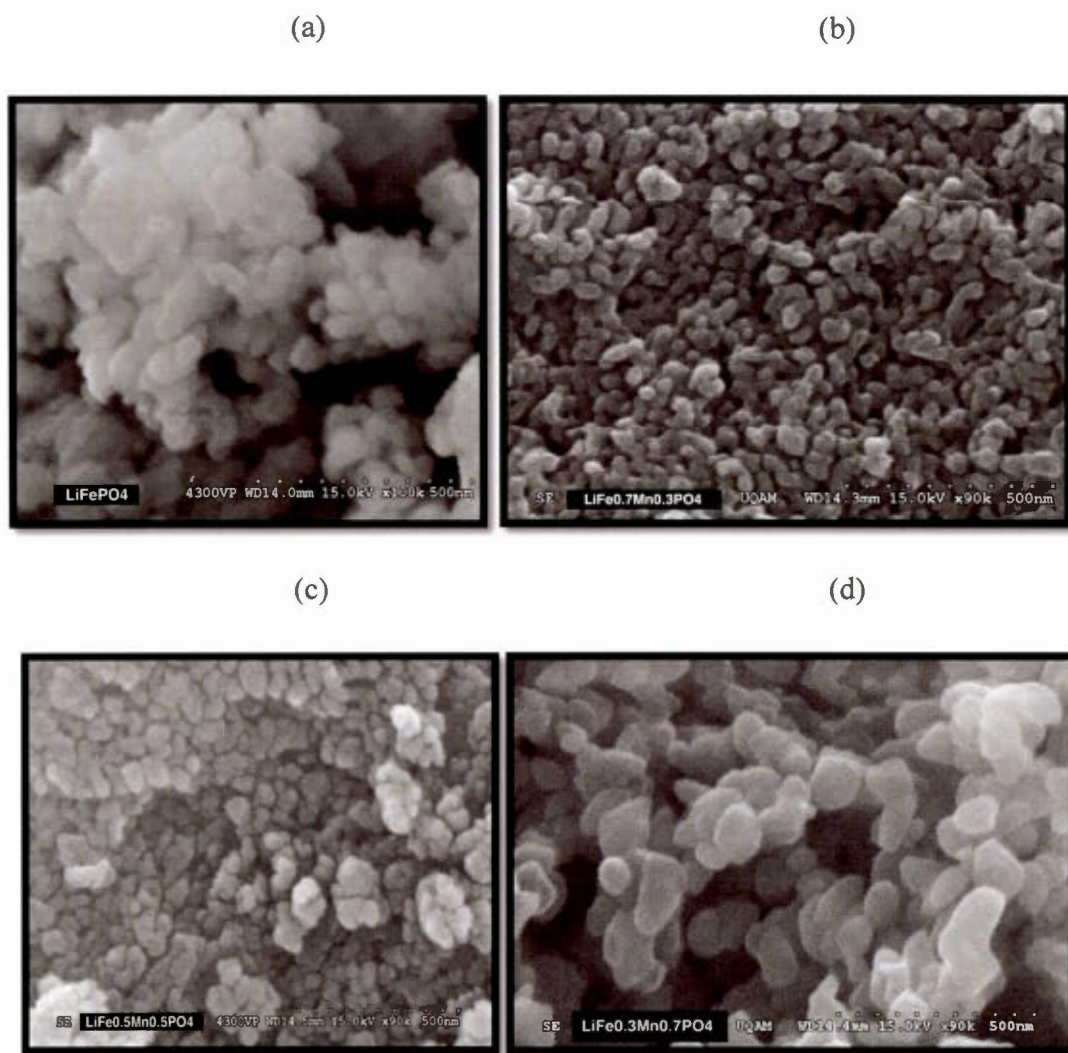


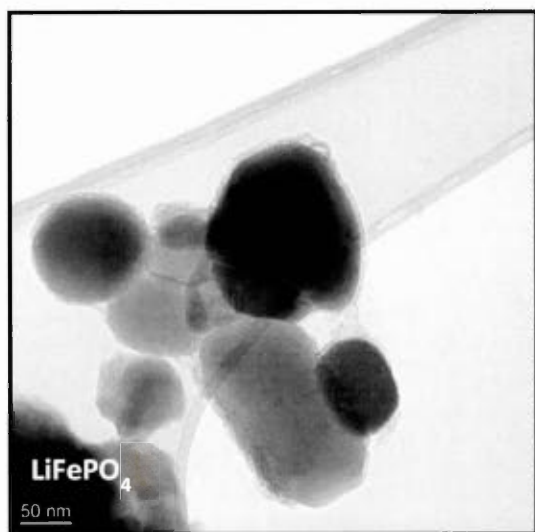
Figure 6.8 Micrographies des particules de $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ ($x = 0, 0,3, 0,5$ et $0,7$, respectivement) à un grossissement de 90 000x (b, c et d) ou de 100 000x (a).

Nous remarquons que ces particules sont agglomérées, processus qui peut être facilement observé aux Figures 6.8a et 6.8d réalisées à deux grossissements différents. On peut noter la formation de nanoparticules semi-sphériques avec une répartition relativement homogène des grains dont les tailles de particules de chaque composé sont présentées dans le Tableau 6.5. Les particules de $\text{LiFe}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{PO}_4$, pour leur part, ne montrent pas cette morphologie. La Figure 6.8d montre des particules un peu plus allongées. Il est intéressant de comparer ces dimensions avec la taille moyenne des cristallites qui a été calculée précédemment par DRX. Les images MEB permettent d'observer que la morphologie des particules diffère selon la teneur en manganèse. Des agglomérats (50-100 nm) pour une particule secondaire (agglomération de deux particules primaires) sont observés pour LiFePO_4 . Une particule secondaire conduit à des agglomérats qui peuvent atteindre 100 nm alors que des particules secondaires plus grandes (120-150 nm) avec une morphologie plus allongée sont observées pour $\text{LiFe}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{PO}_4$. En comparant les valeurs de taille de particule déterminée par MEB avec la taille moyenne de cristallite, on remarque que l'ordre nanométrique obtenu par MEB est compatible avec la taille moyenne des cristallites obtenue par diffraction des rayons X. Notons que la dimension des cristallites est inférieure à celle déterminée par MEB pour la même température. Cette différence pourrait être liée au phénomène d'agrégation de nanoparticules qui pourrait favoriser la formation de grosses particules. D'autre part, les résultats présentés dans le Tableau 6.5 indiquent que les valeurs de taille de particule et de cristallinité augmentent de façon continue avec le taux de substitution du manganèse au fer. Cette croissance des paramètres est possiblement liée à la contribution de la température et du temps de recuit.

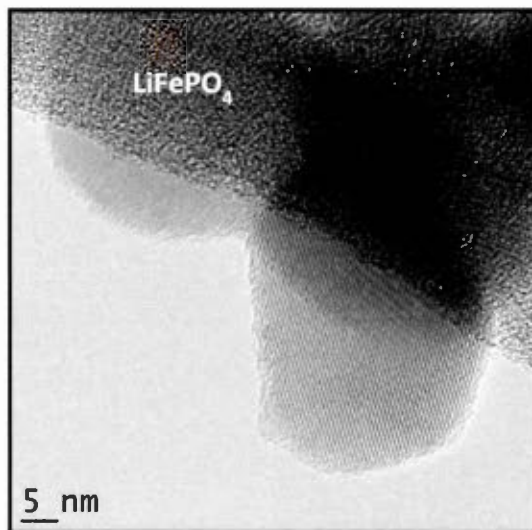
Ces tailles nanométriques de particules permettront de diminuer la distance à parcourir par l'ion lithium pour venir s'insérer (processus de décharge de l'accumulateur) ou se désinsérer (processus de recharge) vers ou depuis ses sites d'origine. Cela devrait normalement mener à une amélioration des performances.

6.3.2 Microscopie électronique à transmission (MET)

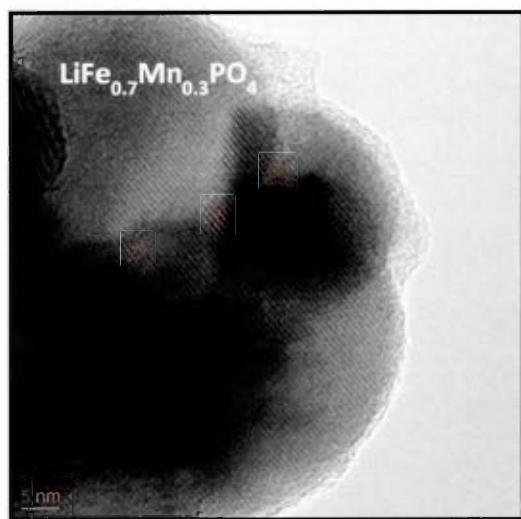
Au niveau morphologique, la microscopie électronique à transmission (MET) a été utilisée pour visualiser clairement les particules de $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ ($x = 0, 0,3, 0,5$ et $0,7$) enrobées de carbone. La Figure 6.9 présente un aspect quasi sphérique des microstructures, obtenues à différents grandissements pour mieux observer les familles de plan et la périphérie des grains. Cette zone montre en effet que le carbone se situe en périphérie des grains, en plus d'avoir un revêtement relativement uniforme entre les particules. En comparant les images MET des particules de $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ présentées dans les trois chapitres précédents, on constate que toutes les particules sont totalement tapissées (recouvrement total). Sur certaines figures, on note la présence de moirés dus à l'empilement des plans atomiques, ce qui montre la bonne cristallinité de ces matériaux détectés par DRX.



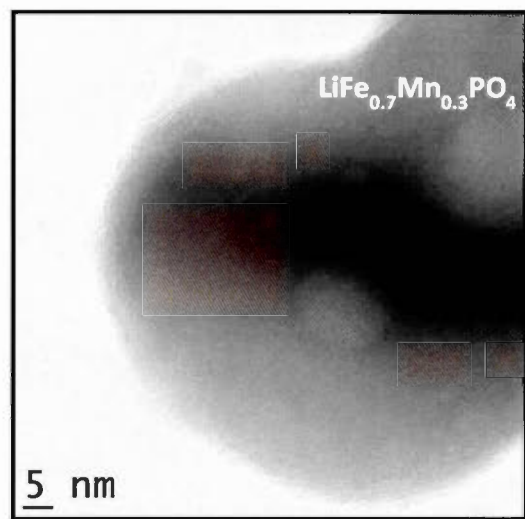
(a)



(b)



(c)



(d)

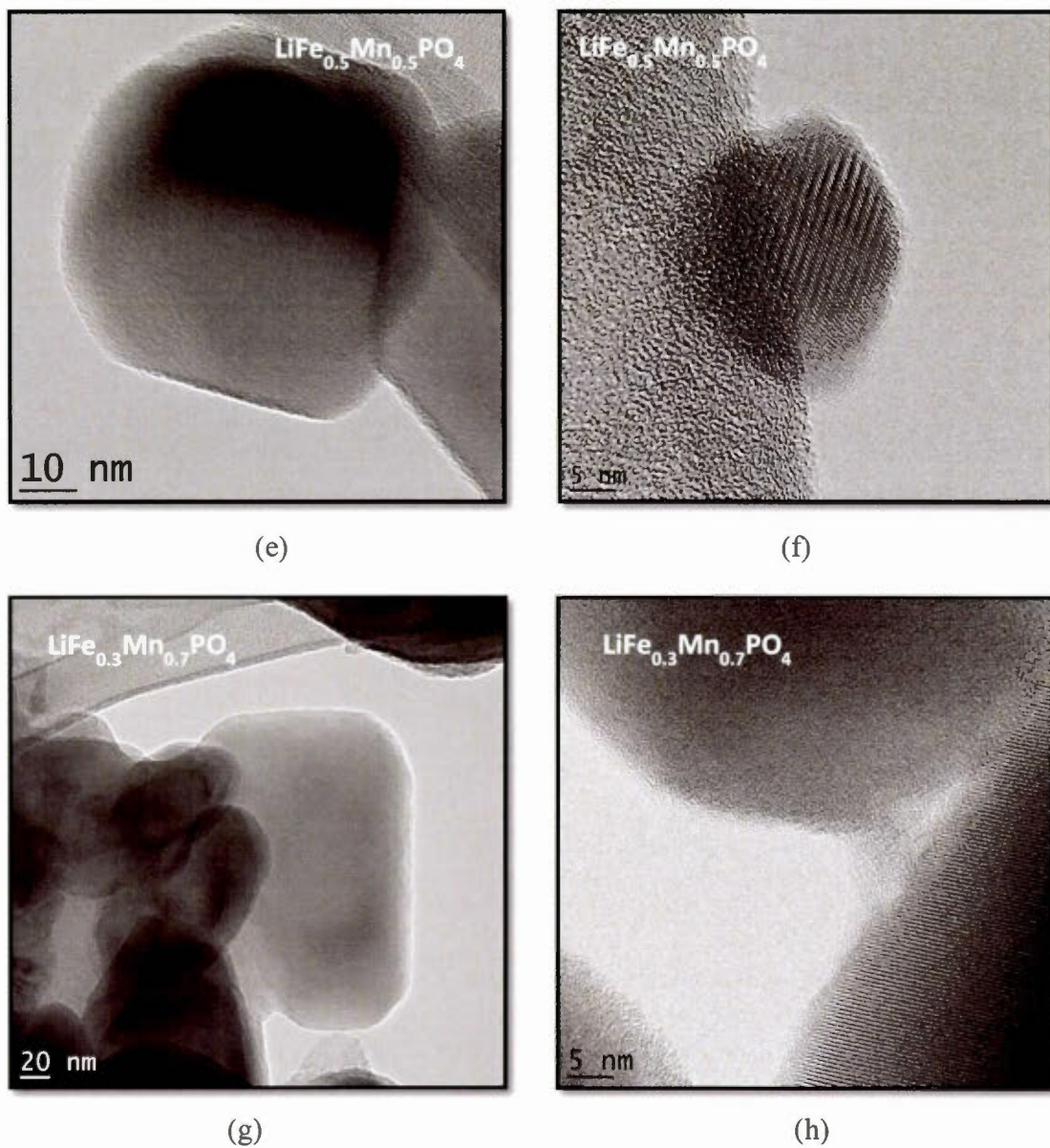


Figure 6.9 [(a), (b)], [(c), (d)], [(e), (f)] et [(g), (h)] Images MET de particules de $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ (x = 0, 0,3, 0,5 et 0,7, respectivement).

Tableau 6.5 Récapitulatif de la taille de particule, de la taille de cristallite, du pourcentage de carbone des particules de $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ ($x = 0, 0,3, 0,5$ et $0,7$) déterminée par analyse élémentaire, ainsi que de l'épaisseur de la couche de carbone.

Composé	Taille particule (nm)	Taille cristallite (nm)	Pourcentage de carbone (%)	Épaisseur (nm)
LiFePO_4	31-39	25	2,53	3-5
$\text{LiFe}_{0,7}\text{Mn}_{0,3}\text{PO}_4$	36-40	26	2,17	3-6
$\text{LiFe}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{PO}_4$	40-60	27	3,71	3-6
$\text{LiFe}_{0,3}\text{Mn}_{0,7}\text{PO}_4$	50-70	30	3,00	3-6

La Figure 6.9 montre que les particules de $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ ($x = 0,3, 0,5$ et $0,7$) ne sont pas uniformément recouvertes de carbone (l'épaisseur de cette couche de carbone varie entre 3 et 6 nm) alors que pour LiFePO_4 , l'enrobage proprement dit semble être parfaitement homogène, les grains étant uniformément tapissés par une couche de 5 nm d'épaisseur. Le revêtement des particules par cette couche de carbone permet de diminuer leur taille, ce qui permet d'établir une surface spécifique plus grande favorisant une cyclabilité plus importante de la pile.

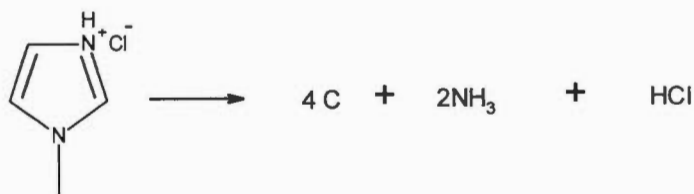
Le Tableau 6.5 montre que la teneur en carbone est assez proche en pourcentage pour les quatre matériaux synthétisés, variant entre 2,17 et 3,71 %. Cette teneur provenant de la dégradation thermique du solvant lors de la synthèse est optimale selon la littérature, qui mentionne la nécessité d'un optimum au niveau de l'enrobage des particules par le carbone. Cela explique la bonne conductivité électronique des matériaux de cathode $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4/\text{C}$ dans notre travail (voir Tableau 6.6) et qui augmente progressivement avec une augmentation du contenu en manganèse (valeur de x).

Les propriétés électrochimiques des matériaux d'électrode positive sont fortement influencées par la teneur en carbone et l'épaisseur du revêtement qui repose uniquement sur la procédure de synthèse. En effet, si la quantité de carbone est trop importante, la polarisation sera plus forte et par conséquent la cyclabilité de la pile sera mauvaise et la capacité massique du matériau composite sera moindre. Également, une couche de carbone trop épaisse autour des particules entraîne une mauvaise diffusion des ions, car ce type de revêtement induit une barrière empêchant la lithiation totale de toutes les particules, se traduisant par une diminution de la capacité spécifique de la pile.

6.4 Caractérisation électronique de $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$

6.4.1 Conductivité électronique

En utilisant la méthode des quatre pointes, les mesures de conductivité électronique ont été réalisées sur une pastille compactée contenant le matériau synthétisé de $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ ($x = 0, 0,3, 0,5$ et $0,7$), d'épaisseur notée dans le Tableau 6.6 et mesurée à l'aide d'un micromètre. La valeur moyenne de la résistivité de chaque échantillon nous a permis de calculer la conductivité électronique qui correspond à l'inverse de la résistivité. Il est bon de mentionner que l'absence de carbone autour des particules de LiFePO_4 diminue significativement la conductivité du matériau ($10^{-9} - 10^{-10} \text{ S cm}^{-1}$). On constate que tous les matériaux synthétisés dans ce travail possèdent une très bonne conductivité électronique. Cela s'explique par un contenu intéressant en carbone relié à la décomposition du sel fondu NMIH^+Cl^- généré lors de la synthèse des matériaux au moment du recuit du produit synthétisé selon l'équation suivante.



(6.1)

Tableau 6.6 Conductivité électrique des particules de $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4/\text{C}$ ($x = 0, 0,3, 0,5$ et $0,7$).

Composé	Épaisseur de la pastille (cm)	Conductivité électrique (S cm^{-1})
LiFePO_4	0,1252	$1,42 \times 10^{-3}$
$\text{LiFe}_{0,7}\text{Mn}_{0,3}\text{PO}_4$	0,0832	$9,53 \times 10^{-3}$
$\text{LiFe}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{PO}_4$	0,1020	$9,29 \times 10^{-2}$
$\text{LiFe}_{0,3}\text{Mn}_{0,7}\text{PO}_4$	0,1210	$9,70 \times 10^{-2}$

6.5 Caractérisation électrochimique

6.5.1 Voltampérométrie cyclique

Dans cette section du travail, il est intéressant d'étudier l'effet du manganèse sur la performance électrochimique de l'électrode positive contenant le LiFePO_4/C . Nous allons analyser le premier cycle des batteries de type pile bouton ($\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4 \mid \text{LiPF}_6\text{-EC/DMC} \mid \text{Li}$) tel que $x = 0, 0,3, 0,5$ ou $0,7$. Les résultats obtenus par modes voltampérométrique et galvanostatique seront analysés afin de comparer les processus redox du fer et du manganèse ainsi que la variation des capacités massiques spécifiques lors du cyclage en substituant le manganèse au fer. Les cycles ont été réalisés avec des changements de régime $\text{C}/20$, $\text{C}/10$, $\text{C}/4$ et $\text{C}/2$.

Après avoir étudié les propriétés cristallines, structurales et physico-chimiques de chaque échantillon synthétisé par voie colloïdale, une caractérisation par voltampérométrie cyclique est nécessaire pour mieux comprendre les transformations intervenant durant les processus de charge et de décharge d'une pile, mises en jeu lors des différents phénomènes d'oxydo-réduction. Dans ce travail, les études électrochimiques ont été réalisées en employant des piles de type pile bouton ($\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4 \mid \text{LiPF}_6\text{-EC/DMC} \mid \text{Li}$) tel que $x = 0, 0,3, 0,5$ ou $0,7$). La voltampérométrie cyclique permet de vérifier la réversibilité d'insertion et de désinsertion du lithium dans le matériau de cathode lors des cyclages. Dans un premier temps, l'objectif consiste à suivre les modifications des profils voltampérométriques en fonction du taux de Mn. Les voltampérogrammes obtenus permettent de comparer les intensités des courants associés aux couples redox $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ et $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$, de déterminer les potentiels associés aux vagues d'oxydation et de réduction, ainsi que la différence de potentiel entre les pics anodique et cathodique (ΔE_p). L'autre intérêt de cette étude est

de mieux comprendre les variations de capacités lors du cyclage et l'influence du pourcentage atomique de Mn dans le matériau de cathode. Dans le but d'évaluer l'influence du manganèse sur les propriétés électrochimiques du matériau, les mesures par voltampérométrie cyclique ont été réalisées à une vitesse de balayage lente, cas où le régime de diffusion homogène permet de mettre en évidence la présence de plusieurs pics d'oxydation et de réduction étroits et bien définis lors des processus de désintercalation - intercalation du lithium.

Dans notre travail, nous avons sélectionné une vitesse de balayage de $0,05 \text{ mV s}^{-1}$ sur une fenêtre de potentiel comprise entre 2,2 et 4,2 V vs. Li^+/Li pour le LiFePO_4 et entre 2,8 et 4,2 V vs. Li^+/Li pour le $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ ($x = 0,3, 0,5$ et $0,7$). La Figure 7 du chapitre III montre les voltampérogrammes correspondant aux deux premiers cycles de LiFePO_4/C . Sur cette figure, on observe deux pics très bien définis. Un pic anodique situé à 3,54 V attribué au processus d'oxydation (extraction du lithium de la structure de LiFePO_4 lors de la charge) et un pic cathodique situé à 3,32 V attribué au processus de réduction (insertion du lithium dans la structure de FePO_4 lors de la décharge).

La Figure 6.10 illustre le voltampérogramme cyclique du premier cycle de $\text{LiFe}_{0,7}\text{Mn}_{0,3}\text{PO}_4/\text{C}$ réalisé sur une fenêtre de potentiel variant entre 2,8 et 4,2 V vs. Li^+/Li . La mesure révèle deux pics d'oxydo-réduction correspondant aux couples redox $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ et $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$. En comparant ce profil avec celui de LiFePO_4 , il advient que le pic d'oxydation de Fe^{2+} en Fe^{3+} , situé à 3,54 V pour LiFePO_4 , se déplace vers un potentiel légèrement plus élevé (3,56 V). L'intensité de ce pic diminue légèrement en substituant le manganèse au fer. Ensuite, un pic à faible intensité situé à 4,10 V vs. Li^+/Li correspond à l'oxydation de Mn^{2+} (30%) en Mn^{3+} lors de la première extraction du lithium. En revanche, deux pics cathodiques aux

potentiels 3,44 V et 3,95 V correspondent à la réduction de Fe^{3+} en Fe^{2+} et de Mn^{3+} en Mn^{2+} , respectivement, lors de l'insertion du lithium durant la décharge. Par la suite, en continuant de substituer le fer par le manganèse, le pic d'oxydation de Mn^{2+} en Mn^{3+} et le pic de réduction de Mn^{3+} en Mn^{2+} apparaissent de plus en plus claires et bien visibles grâce au pourcentage de manganèse plus élevé ajouté. Par conséquent, ce résultat montre clairement la réussite de l'incorporation du manganèse dans la structure de l'olivine.

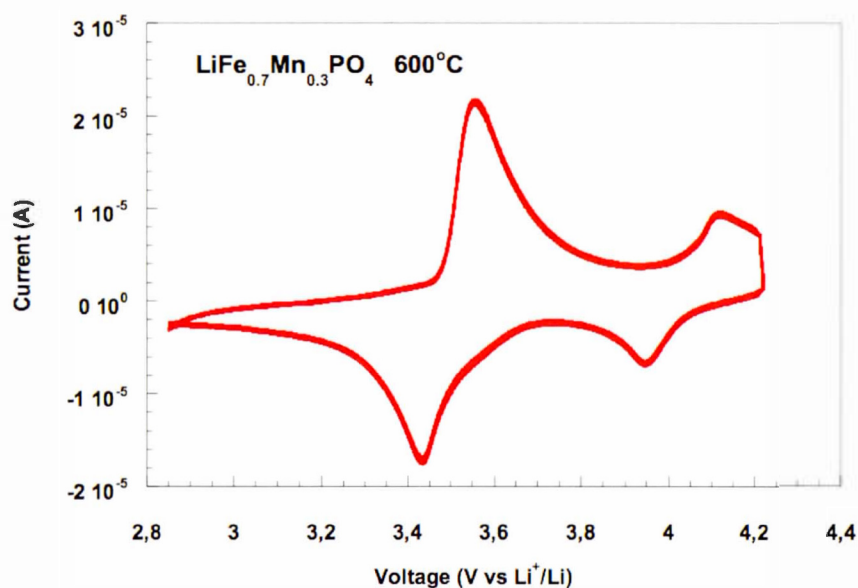


Figure 6.10 Voltampérogramme cyclique du premier cycle d'une pile bouton de configuration $\text{LiFe}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{PO}_4 / \text{C} \mid \text{LiPF}_6 \text{ 1 M-EC/DMC} \mid \text{Li}$, sur une fenêtre de potentiel variant entre 2,8 et 4,2 V vs. Li^+/Li à une vitesse de balayage de $0,05 \text{ mV}^{-1}$.

Il est également à noter que la tension de la réaction d'oxydo-réduction du fer est légèrement décalée suite à l'expansion du volume de la cellule unitaire comme discuté précédemment. Ce résultat est en bon d'accord avec les travaux menés par Kobayashi *et al.*²¹⁰ qui ont également rapporté une tension décalée du couple redox $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ pour LiFePO_4 substitué par le manganèse.

Tableau 6.7 Valeurs des intensités de courant anodique (I_{pa}), intensités de courant cathodique ($|I_{pc}|$), rapport des intensités de courants de pics $|I_{pc}|/I_{pa}$, potentiels de pic d'oxydation (E_{pa}) et de réduction (E_{pc}), différences de potentiel entre E_{pa} et E_{pc} (ΔE_p), et potentiels de demi-vague ($E_{1/2}$) tirées du premier cycle des voltampérogrammes cycliques.

Composé	Couple redox	$I_{pa} \times 10^{-6}$ (A)	$ I_{pc} \times 10^{-6}$ (A)	$ I_{pc} /I_{pa}$	E_{ox} (V)	E_{red} (V)	ΔE_p (V)	$E_{1/2}$ (V)
LiFePO ₄	Fe ³⁺ /Fe ²⁺	25	22	0,88	3,54	3,32	0,22	3,43
LiFe _{0.7} Mn _{0.3} PO ₄	Fe ³⁺ /Fe ²⁺	24	19	0,80	3,56	3,44	0,12	3,50
	Mn ³⁺ /Mn ²⁺	1	1	1	4,10	3,95	0,15	4,02
LiFe _{0.5} Mn _{0.5} PO ₄	Fe ³⁺ /Fe ²⁺	8	6,5	0,81	3,59	3,47	0,12	3,53
	Mn ³⁺ /Mn ²⁺	7	7	1	4,14	3,99	0,15	4,06
LiFe _{0.3} Mn _{0.7} PO ₄	Fe ³⁺ /Fe ²⁺	7	5,5	0,80	3,65	3,53	0,12	3,59
	Mn ³⁺ /Mn ²⁺	9,5	9,5	1	4,19	4,04	0,15	4,11

Le Tableau 6.7 résume les données électrochimiques (valeurs des intensités de courant de pic anodique (I_{pa}), intensités de courant de pic cathodique ($|I_{pc}|$), rapport des intensités de courant de pics $|I_{pc}|/I_{pa}$, potentiels de pic d'oxydation (E_{pa}) et de réduction (E_{pc}), différences de potentiel entre E_{pa} et E_{pc} (ΔE_p), et potentiels de demi-vague ($E_{1/2}$)) extraites du premier cycle des mesures de voltampérométrie cyclique réalisées à $0,05 \text{ mV s}^{-1}$ en tenant compte que toutes les piles caractérisées ont la même surface active de l'électrode positive ($S = 1.76 \text{ cm}^2$). Tout d'abord, les résultats présentés dans ce tableau indiquent que l'intensité des pics anodiques du couple redox $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ diminue de $25 \times 10^{-6} \text{ A}$ pour LiFePO_4 jusqu'à $7 \times 10^{-6} \text{ A}$ pour $\text{LiFe}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{PO}_4$ contenant 30% de fer; celle des pics cathodiques du même couple diminue aussi, de $22 \times 10^{-6} \text{ A}$ pour $x = 0$ jusqu'à $5,5 \times 10^{-6} \text{ A}$ (pour $x = 0,7$). Cette diminution de façon continue est en accord avec le taux de substitution du fer par le manganèse. En comparant les valeurs d'intensité des pics anodique et cathodique du même couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, un léger écart est observé dû à la faible irréversibilité observée au cours du premier cycle. Le ratio $|I_{pc}|/I_{pa}$ présenté dans le Tableau 6.7 montre que les ions lithium extraits de la structure de LiFePO_4 lors de la première charge ne peuvent pas être réinsérés complètement lors de la décharge qui suit; un ratio Décharge/Charge calculé plus loin pour chaque pile contenant les matériaux de cathode synthétisés abonde dans le même sens.

En revanche, l'intensité des pics anodiques du couple redox $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ augmente de $1 \times 10^{-6} \text{ A}$ pour $\text{LiFe}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{PO}_4$ jusqu'à $9,5 \times 10^{-6} \text{ A}$ pour $\text{LiFe}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{PO}_4$ contenant 70% de manganèse; également, pour les pics cathodiques de même couple, on observe une augmentation de $1 \times 10^{-6} \text{ A}$ pour $x = 0,3$ jusqu'à $9,5 \times 10^{-6} \text{ A}$ pour le composé riche en manganèse ($x = 0,7$). Cette augmentation de façon continue est en accord avec l'augmentation du taux de manganèse. Il est intéressant de noter que les valeurs d'intensité des pics anodique et cathodique pour

le même couple redox $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ ne montrent aucun changement lorsque la teneur en manganèse augmente.

Une analyse détaillée du Tableau 6.7 indique que les potentiels des pics d'oxydation (E_{pa}) et de réduction (E_{pc}) pour les deux couples redox $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ et $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ augmentent avec le taux de substitution du fer par le manganèse. Les valeurs de ΔE_p demeurent constantes pour le couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ (0,12 V) et même pour le couple $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ (0,15 V), sauf pour le composé LiFePO_4 pour lequel les résultats montrent une valeur de 0,22 V. Tous ces résultats démontrent que, bien que le système ne soit pas électrochimiquement réversible ($\Delta E_p > 59$ mV; pour un système quasi-réversible, ΔE_p est compris entre 0,059 V et 0,300 V), la réversibilité chimique est toutefois évidente. Le Tableau 6.7 donne également la valeur du potentiel de demi-vague correspondant à chaque couple redox. La valeur moyenne du couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ (3,51 V) et du couple $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ (4,06 V) est en excellent accord avec celle du potentiel correspondant au plateau de charge ou de décharge de chaque pile. La teneur supérieure en manganèse dans ces composés augmente de manière notable la tension de la pile.

6.5.2 Résultats galvanostatiques

Toutes les analyses ont été effectuées en utilisant une pile bouton de configuration $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4 \mid \text{LiPF}_6\text{-EC/DMC} \mid \text{Li}$, tel que $x = 0, 0,3, 0,5$ ou $0,7$. Les mesures électrochimiques ont été réalisées en mode galvanostatique (potentiel variable et courant constant) et cyclées à différents régimes de courant (C/20, C/10, C/4 et C/2) qui permet de charger ou de décharger chaque pile en 20, 10, 4 et 2 heures, respectivement. La vitesse de cyclage est directement reliée au courant imposé lors du cyclage. Ce courant a été déterminé à partir de la capacité spécifique

théorique du matériel actif à évaluer ($C = 170 \text{ mAh g}^{-1}$) et de la quantité de matériau actif utilisé dans la cathode de la pile-bouton. Plusieurs cycles de charge/décharge ont été effectués et la Figure 8 des chapitres III à V et la Figure 7 du chapitre IV illustrent les courbes de charge/décharge du premier cycle de chaque pile contenant les matériaux d'électrode positive réalisées à différents régimes de courant. Un balayage de potentiel variant entre 2,2 et 4,2 V vs. Li^+/Li pour $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ ($x = 0, 0,3, 0,5$ et $0,7$) a d'abord été effectué à la température ambiante. En effet, les bornes de voltage permettent de définir le début et la fin d'un cycle. Lors de la décharge, quand le voltage est trop faible, ce qui signifie que la réaction n'a plus lieu, la décharge se termine. Pour la charge, quand le voltage est trop fort, cela signifie que la pile est chargée et qu'il faut fournir plus d'énergie pour insérer des électrons. A cette situation, la charge se termine.

La Figure 8 du chapitre III illustre les courbes de charge et de décharge pour LiFePO_4 réalisées à différents régimes de courant ($C/20$, $C/10$, $C/4$ et $C/2$) entre 2,2 et 4,2 V vs. Li^+/Li . Les courbes de charge peuvent être décrites en trois sections: (a) augmentation très rapide du potentiel entre 2,2 et 3,5 V; (b) plateau autour de 3,5 V, correspondant au couple redox $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ dont les réactions d'oxydo-réduction réalisées entre l'électrode négative formée de lithium métallique et l'électrode positive se déroulent rapidement avec un minimum de résistance; ce plateau indique ainsi la mise en place d'un mécanisme biphasé pour le couple $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$, tel que discuté dans l'Introduction de cette thèse; (c) augmentation du potentiel entre 3,5 et 4,2 V vers la fin de la charge. Cette croissance rapide du potentiel aura lieu lorsque les ions lithium ont une plus grande résistance à se désinsérer. Pour les courbes de décharge, on peut dire: (a) au début de la décharge, une diminution rapide du potentiel a lieu entre 4,2 et 3,4 V; (b) un plateau à environ 3,4 V présentant un minimum de résistance et (c) diminution du potentiel jusqu'à 2,2 V parce que les ions lithium ont une plus grande résistance à s'insérer dans le matériau actif. Cette pile est

caractérisée par une polarisation (différence de potentiel entre les plateaux de charge et de décharge) d'environ 0,1 V.

En comparant le profil de la courbe galvanostatique de la pile bouton contenant le LiFePO_4 avec une autre contenant le $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$ ou le $\text{LiFe}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{PO}_4$ comme matériau, on constate que ce profil est différent pour les deux systèmes.

Pour LiFePO_4 , on observe à la fois en charge et en décharge un plateau unique, dû à l'intercalation ou la désintercalation du lithium dans LiFePO_4 résultant d'une réaction de type transformation de phase où LiFePO_4 devient FePO_4 avec un potentiel constant lors de la charge. En revanche, le profil des courbes de charge et décharge des piles bouton contenant le $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ ($x = 0,5$ et $0,7$) comme matériau d'électrode positive (illustrées dans la Figure 7 du chapitre IV et la Figure 8 du chapitre V) met en évidence la mise en place de deux plateaux. À titre d'exemple, la courbe de décharge noire présente deux plateaux d'allures différentes. Le plateau visible à haut potentiel (4,1V vs. Li^+/Li), relativement plat et beaucoup plus long, correspond au couple rédox $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$. En revanche, le plateau observé à plus bas potentiel (3,5 V vs. Li^+/Li), plus pentu et relativement court, correspond au couple rédox $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$.

Le Tableau 6.8 récapitule les capacités spécifiques de décharge des 4 piles boutons de différentes configurations ($\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4 \mid \text{LiPF}_6\text{-EC/DMC} \mid \text{Li}$ tel que $x = 0, 0,3, 0,5$ ou $0,7$). Toutes les analyses ont été réalisées à différents régimes de courant (C/20, C/10, C/4 et C/2) entre 2,2 et 4,2 V vs. Li^+/Li pour le LiFePO_4 et entre 2,2 et 4,5 V vs. Li^+/Li pour les autres matériaux.

Il est intéressant de constater, tel que prévu, que les intensités de courant de décharge les plus faibles (C/20) permettent d'obtenir les capacités spécifiques les plus élevées, autorisant ainsi une meilleure diffusion du lithium à travers le matériau de

l'électrode. Et par conséquent, une désinsertion lente du lithium permettra aux ions lithium d'être extraits en grande quantité grâce à un processus de migration lente.

Tableau 6.8 Valeurs de capacité massique spécifique atteintes lors de la première décharge, réalisées à différents régimes de courant (C/20, C/10, C/4 et C/2) entre 2,2 et 4,2 V vs. Li^+/Li pour le LiFePO_4 , et entre 2,2 et 4,5 V vs. Li^+/Li pour le $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ ($x = 0,3, 0,5$ et $0,7$) analysés en mode galvanostatique.

Composé	C/20	C/10	C/4	C/2
	mAh g^{-1}	mAh g^{-1}	mAh g^{-1}	mAh g^{-1}
LiFePO_4	164	156	140	120
$\text{LiFe}_{0,7}\text{Mn}_{0,3}\text{PO}_4$	156	148	129	112
$\text{LiFe}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{PO}_4$	140	130	106	83
$\text{LiFe}_{0,3}\text{Mn}_{0,7}\text{PO}_4$	137	124	95	71

La pile bouton $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4 \mid \text{LiPF}_6\text{-EC/DMC} \mid \text{Li}$, tel que $x = 0, 0,3, 0,5$ ou $0,7$, cyclée à un régime de courant $C/20$ (une décharge complète en 20 h), présente une capacité spécifique massique d'électrode positive de 164, 156, 140 et 137 mAh g^{-1} , respectivement, en fin de décharge, ce qui correspond respectivement à 96%, 92%, 82% et 80% de la capacité théorique (170 mAh g^{-1}). La pile bouton contenant le $\text{LiFe}_{0,3}\text{Mn}_{0,7}\text{PO}_4$ comme matériau de cathode présente en effet une capacité spécifique plus faible. En substituant le manganèse au fer, plusieurs hypothèses peuvent être énoncées: (i) soit une partie de la capacité perdue est le résultat d'une oxydation, non pas du $\text{LiFe}_{0,3}\text{Mn}_{0,7}\text{PO}_4$ mais de l'électrolyte à une tension plus élevée conduisant à la formation d'une couche de passivation SEI à la surface de l'électrode négative qui engendre une consommation de lithium actif lors des premiers cycles. Dans ce cas, une partie du lithium actif ne peut se réinsérer dans la structure olivine à la décharge. (ii) Soit que la présence d'impuretés telles que $\text{Fe}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$, $\text{Fe}(\text{PO}_3)_3$, $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$ et $\text{Mn}_3\text{P}_6\text{O}_{18}$ détectés par DRX, même en faibles proportions, diminue la performance des piles contenant ce matériau. Une réaction d'oxydoréduction de ces phases secondaires diminueraient progressivement la quantité de lithium nécessaire pour accomplir le phénomène d'insertion et de désinsertion durant le cyclage.

Les capacités spécifiques obtenues avec un régime de courant plus rapide, comme $C/4$ et $C/2$, sont en général beaucoup plus faibles que celles mesurées avec des régime de courant inférieurs, tels que $C/20$ et $C/10$. Ces densités de courant de décharge plus élevées produisent une augmentation de la chute ohmique, ainsi qu'une diminution de diffusion des ions lithium à travers le matériau de cathode. Cela entraîne la diminution de la capacité récupérée du matériau actif au cours du processus de décharge. D'autre part, pour les composés les plus riches en manganèse, les capacités spécifiques obtenues aux vitesses les plus élevées, soient $C/4$ et $C/2$, sont plus faibles et diminuent progressivement lorsque la teneur en manganèse augmente dans le matériau.

Les mêmes piles bouton de configuration $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4 \mid \text{LiPF}_6\text{-EC/DMC} \mid \text{Li}$, tel que $x = 0, 0,3, 0,5$ ou $0,7$, ont été employées pour étudier leur stabilité et leur durée de vie. Pour cela, toutes les analyses ont été réalisées en effectuant plusieurs cycles de charge et de décharge à un régime de courant normalement plus élevé, soit $C/10$, afin d'accélérer la vitesse d'acquisition des données à l'exception de celui contenant le LiFePO_4 qui a été effectué à un régime de courant plus lent ($C/20$). Les résultats de stabilité, illustrés dans les Figures 9 de chacun des chapitres III à V et la Figure 8 pour l'article III, ont été représentés par un graphique montrant la variation de la capacité spécifique de décharge, ainsi que le ratio Décharge/Charge, pour chaque pile en fonction du nombre de cycles effectués. Toutes les figures montrent une excellente stabilité de la capacité spécifique au cours des cycles.

CONCLUSION ET TRAVAUX FUTURS

7.1 Conclusion générale

Cette thèse de doctorat a contribué à l'avancée des travaux effectués précédemment dans notre laboratoire concernant LiFePO_4 (travail de maîtrise: nouvelle synthèse colloïdale de nanoparticules de type olivine pour les accumulateurs au lithium)²⁰¹. Lors du présent travail, nous avons préparé les matériaux actifs $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ ($x=0, 0.3, 0.5$ et 0.7) pour application comme électrode positive dans une pile au lithium. $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ a pu être synthétisé par voie colloïdale basée sur une réaction à basse température (45°C) entre des réactifs peu coûteux et commercialement disponibles, afin de remédier aux principaux problèmes des méthodes conventionnelles. Pour cela, le dihydrogénophosphate de lithium (LiH_2PO_4), le chlorure ferreux (FeCl_2) et le chlorure de magnésium (MnCl_2) ont été dissous dans le N-méthylimidazole (NMI).

Dans un premier temps, nous avons optimisé la méthode de synthèse colloïdale du composé LiFePO_4 développée dans notre laboratoire en modifiant les paramètres de recuit afin d'améliorer la cristallinité de la phase et d'étudier l'influence de la température et de la durée du recuit sur les performances électrochimiques de l'électrode. L'étude des propriétés cristallines du matériau, par diffraction des rayons X, a montré qu'une calcination à 600°C pendant 1 h permet d'obtenir un composé LiFePO_4/C de structure orthorhombique, bien cristallisé (pics plus intenses et plus étroits caractéristiques d'une cristallinité plus élevée). Les paramètres de maille de la structure, ainsi que le volume de la cellule unitaire de ce composé, sont en accord

avec les valeurs théoriques. L'influence de la température sur les propriétés chimiques de LiFePO_4 a été étudiée par analyse thermogravimétrique (ATG) et par analyse par calorimétrie différentielle à balayage (DSC). Pour les deux méthodes de caractérisation thermique, un échantillon de LiFePO_4 amorphe (produit avant recuit) porté au chauffage révèle la présence d'un pic bien défini relié à la décomposition du sel fondu NMIH^+Cl^- généré lors de la synthèse des matériaux et provenant du solvant organique NMI. Ce processus de carbonisation a par la suite été confirmé par spectroscopie Raman. L'intérêt de la technique était de caractériser la qualité de la couche de carbone qui entoure les particules provenant de la dégradation thermique du sel fondu.

L'analyse Raman du matériau composite révèle la présence de deux bandes larges et intenses correspondant à l'enrobage de carbone. Celle vers 1345 cm^{-1} correspond au mode de type D (carbone désordonné, associé au mode de vibration A_{1g}), tandis que celle autour de 1575 cm^{-1} correspond au mode de type G (carbone graphitique ordonné, associé au mode de vibration E_{2g}). Le spectre a mis en évidence l'obtention d'un pic très peu intense visible vers 950 cm^{-1} correspondant au groupement $[\text{PO}_4]$ du matériau. Les analyses par microscopie électronique à balayage (MEB) et par microscopie électronique en transmission (MET) suggèrent la formation de particules agglomérées, constituées de nanoparticules semi-sphériques de diamètre moyen de 35 nm. Sous l'influence du recuit, ce composé révèle la présence de particules secondaires formant des amas avec un diamètre de particule variant entre 50 et 100 nm. Cette petite taille de particule, ainsi que leur enrobage par une épaisseur de 5 nm de carbone, ont un effet positif sur la connexion électronique des particules, ainsi que sur le nombre de transport des ions Li^+ à l'intérieur de la structure du matériau actif, ce qui favorise une amélioration des valeurs de capacité spécifique et de réversibilité de charge / décharge. Le revêtement des grains de LiFePO_4 par une couche conductrice de carbone (riche en carbone sp_2 , selon l'analyse par spectroscopie Raman) a permis de générer une augmentation significative de la

conductivité électronique, de 10^{-9} - 10^{-10} S cm⁻¹ pour un matériau de LiFePO₄ privé de carbone jusqu'à $1,4 \cdot 10^{-3}$ S cm⁻¹ grâce à une teneur en carbone de 2,53%. L'étude de la composition chimique du matériau par EDX et absorption atomique révèle la présence des trois éléments qui le composent (Li, Fe et P). La technique d'absorption atomique à la flamme a été utilisée pour calculer la proportion de fer et de lithium contenue dans l'échantillon étudié. Les particules préparées par recuit sous vide à 600 °C pendant 1 h donnent un rapport Fe/Li de 1,003. L'analyse par EDX donne un rapport Fe/P de 1,039.

Les piles-bouton de configuration LiFePO₄/C | LiPF₆ 1 M-EC/DMC | Li ont été caractérisées par modes voltampérométrique et galvanostatique sur une fenêtre de potentiel variant entre 2,2 et 4,2 V vs Li⁺/Li et cyclées à différents régimes de courant (C/20, C/10, C/4 et C/2). L'étude par voltampérométrie cyclique à faible vitesse de balayage (0,05 mV s⁻¹) a permis de mettre en évidence la présence d'un pic d'oxydation autour de 3,54 V (extraction du lithium lors de la charge) et d'un pic de réduction vers 3,32 V (insertion du lithium lors de la décharge) avec une différence de potentiel de 0,22 V. La valeur du potentiel de demi-vague est de 3,43 V. Un plateau de potentiel unique, observé sur le profil de charge et de décharge réalisé à différents régimes de courant, confirme la mise en place d'un processus biphasé pour le système LiFePO₄/FePO₄ dû à l'intercalation ou la désintercalation du lithium dans la structure du matériau. Ainsi, la capacité spécifique mesurée à un régime de charge de C/20 (soit l'insertion d'une mole de lithium par mole de matériau en 20 heures) est de 164 mAh g⁻¹, qui correspond à 96% de la capacité théorique (170 mAh g⁻¹). Il est intéressant de noter qu'en général le ratio Décharge/Charge est ~ 1,0 (sauf pour le premier cycle qui est affecté par le phénomène de couche de passivation (SEI)), signifiant que la quantité d'ions lithium extraite de la structure du matériau lors de la charge est égale à la quantité d'ions lithium insérés lors de la décharge, indiquant une bonne stabilité électrochimique du matériau LiFePO₄ synthétisé dans ce travail.

Dans la deuxième étape de ce travail, nous nous sommes intéressés à l'étude du matériau actif de l'électrode positive de la famille $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ tel que $x = 0,3, 0,5$ et $0,7$. Ces composés ont permis d'atteindre des voltages élevés dû au couple redox $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ qui augmente progressivement en substituant le manganèse au fer. La préparation de ces composés a été suivie par l'analyse des propriétés thermiques, physico-chimiques, morphologiques, électriques et électrochimiques. Ensuite, nous avons cherché à évaluer l'effet de la substitution du manganèse au fer en pourcentage massique sur les propriétés des composés $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ allant de 30% jusqu'à 70% de manganèse. Au début, les matériaux synthétisés ont été recuits à différentes températures, soit 550, 600 et 650 °C en fixant la durée du recuit à 1 h. Ensuite, les conditions expérimentales ont été optimisées afin d'obtenir des composés $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ les plus proches de leur composition nominale. Afin d'évaluer l'influence de la température et de la durée du recuit sur la cristallinité des matériaux, des analyses par diffraction des rayons-X ont été effectuées. Les diffractogrammes de tous les échantillons recuits à 550 °C pendant 1 h concordent bien avec les valeurs des standards tirées de la banque de données *JCPDS-ICDD* sauf que d'autres phases cristallines généralement peu intenses, associées aux impuretés $\text{Fe}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$, $\text{Fe}(\text{PO}_3)_3$, $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$ et $\text{Mn}_3\text{P}_6\text{O}_{18}$, ont été détectées pour les composés contenant du manganèse et ces phases augmentent en importance au fur et à mesure que la teneur en manganèse croît. De plus, l'intensité des pics avait tendance à diminuer pour les composés riches en manganèse ($x=0,5$ et $0,7$), suggérant l'obtention de matériaux moins cristallins, d'où l'intérêt d'augmenter la température de recuit en fixant le temps ou d'augmenter la durée du recuit. Plusieurs synthèses ont été réalisées et les matériaux obtenus ont été analysés par DRX. Nous avons réussi à préparer les matériaux $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ recuits à 600 °C pendant 1 h pour $x=0$, à 600 °C pendant 2 h pour $x=0,3$, à 650 °C pendant 3 h pour $x=0,5$ et à 650 °C pendant 3 h pour $x=0,7$, qui présentent une bonne cristallinité de la phase désirée avec un faible pourcentage des phases secondaires déjà mentionnées. La taille moyenne des cristallites et les paramètres de maille du système orthorhombique ont été augmentés de façon

continue avec le taux de substitution du manganèse au fer. Cette croissance des paramètres résulte de la différence de taille entre les ions Mn(II) ($r_{\text{Mn}^{2+}} = 0,81 \text{ \AA}$) et Fe(II) ($r_{\text{Fe}^{2+}} = 0,78 \text{ \AA}$) faisant partie de la maille cristalline et à la contribution de la température et du temps de recuit.

Les propriétés thermiques de $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ ont été examinées via l'analyse thermogravimétrique (ATG) et l'analyse par calorimétrie différentielle à balayage (DSC). En chauffant les matériaux de 30 à 800 °C avec une rampe de 5 °C/min, la dérivée de la variation de masse (DTG) tirée de chaque thermogramme a indiqué la présence de trois phénomènes principaux traduisant la transformation de ces matériaux en fonction de la température. Dans cette gamme de température choisie, nous avons constaté que tous les échantillons amorphes issus de la synthèse colloïdale avant le recuit sont stables et que les pertes de masse détectées correspondent soit à l'évaporation de l'eau résiduelle, soit à l'évaporation des traces de solvant (NMI: Tb=198°C) utilisé lors de leur synthèse, soit à la décomposition du sel fondu (carbonisation) généré lors de la synthèse des matériaux. Les trois phénomènes ont été confirmés par DSC. La spectroscopie Raman a permis de constater que les conditions expérimentales utilisées pour la préparation de ces matériaux aboutissent à l'obtention d'un carbone majoritairement graphitique (sp^2), donc conducteur électronique. Les spectres Raman de tous les échantillons sont semblables et ne se distinguent principalement que par l'intensité de deux bandes larges principales (D et G) situés aux alentours de 1355 cm^{-1} et de 1575 cm^{-1} , respectivement. Il a été relevé une légère différence dans l'intensité du ratio D/G entre les quatre matériaux.

La morphologie des poudres et la taille des particules ont été visualisées par microscopie électronique à balayage. Les analyses montrent une répartition relativement homogène des nanoparticules de forme semi-sphérique. La dimension des particules est devenue plus importante en substituant le manganèse au fer. La croissance de la taille des particules est comparable à celle des cristallites obtenue par

diffraction des rayons X. L'observation par microscopie électronique en transmission du composite $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ confirme la présence des nanoparticules recouvertes par une couche de carbone qui crée un réseau électronique entre les grains de matière active. Cette couche, dont l'épaisseur varie entre 3 et 6 nm, peut contrôler l'agglomération entre les nanoparticules et améliorer la conductivité électronique du matériau. Notons une conductivité électronique plus importante ($9,7 \cdot 10^{-2} \text{ S/cm}$ à température ambiante) pour le composé le plus riche en manganèse, $\text{LiFe}_{0,7}\text{Mn}_{0,3}\text{PO}_4$. Ce gain de conductivité a pour conséquence une meilleure mobilité.

L'étude des propriétés électrochimiques des piles de configuration $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4 / \text{C} \mid \text{LiPF}_6 \text{ 1 M-EC/DMC} \mid \text{Li}$, tel que $x = 0,3, 0,5 \text{ et } 0,7$, a été réalisée par modes voltampérométrique et galvanostatique pour des piles cyclées à différents régimes de courant (C/20, C/10, C/4 et C/2) sur une fenêtre de potentiel variant entre 2,8 et 4,2 V vs Li^+/Li et 2,2 et 4,2 V vs Li^+/Li , respectivement. Lors des processus d'intercalation et de désintercalation du lithium, une étude par voltampérométrie cyclique à faible vitesse de balayage (0,05 mV/s) a permis de mettre en évidence la présence de deux pics d'oxydation et de deux pics de réduction à des potentiels supérieurs à ceux du matériau d'électrode contenant le LiFePO_4 . Les résultats montrent que les intensités de courant anodique et cathodique liées à l'oxydation et à la réduction du fer diminuent avec l'augmentation du taux de manganèse, qui augmente en parallèle les intensités de courant anodique et cathodique liées au couple redox du manganèse. Il a été constaté que le couple redox $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ donne des courants anodiques légèrement plus intenses que les courants cathodiques, dû à la faible irréversibilité observée. Le rapport $|I_{pc}/I_{pa}|$ pour ce même couple redox est de 0,8, ce qui signifie que la réduction se fait plus difficilement que l'oxydation sur les matériaux de cathode. Par ailleurs, pour le couple redox $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$, ce rapport est de l'ordre 1,0 pour toutes les électrodes.

Cette technique nous a permis de déterminer la différence de potentiel entre les pics anodique et cathodique du couple redox $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ (valeur de 0,12 V, caractéristique d'un système quasi-réversible) et celui correspondant au couple redox $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ (valeur de 0,15 V). Il est intéressant de mentionner que ces valeurs demeurent constantes pour toutes les électrodes étudiées. La valeur du potentiel de demi-vague correspondant au couple redox $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ du matériau $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ ($x=0,3, 0,5$ et $0,7$) augmente de 3,50 V pour $x=0,3$ jusqu'à 3,59 V pour $x=0,7$. Par ailleurs, celle correspondant au couple redox $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ augmente de 4,02 V pour $x=0,3$ jusqu'à 4,11 V pour $x=0,7$. D'un point de vue voltampérométrique, il semble que les performances électrochimiques soient les meilleures pour les composés les plus riches en manganèse avec une bonne stabilité en cyclage charge/décharge.

Pour le composé le plus riche en manganèse, nous avons observé une perte de capacité électrochimique lors du cyclage. Cette diminution de la capacité pourrait être causée par la formation de phases secondaires, en diminuant la quantité de lithium nécessaire pour accomplir le phénomène d'insertion et de désinsertion lors du cyclage. De plus, cette diminution de la capacité spécifique a été liée à une forte distorsion structurale du Mn^{3+} induite par l'effet Jahn-Teller durant la déintercalation du lithium. Selon la littérature, en effet, le principal avantage du matériau de cathode $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ par rapport à LiMnPO_4 réside dans le fait que la présence du fer stabilise la structure à deux dimensions, favorisant ainsi la réversibilité du processus insertion-désinsertion. Une teneur croissante en fer permet alors de prévenir le phénomène de dégradation des molécules à haute température.

La nouvelle méthode colloïdale mise au point dans ce travail s'avère être une méthode versatile, peu étudiée et facilement généralisable. Le matériau $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ de type phospho-olivine est recherché industriellement pour ses excellentes propriétés d'électrode pour les accumulateurs lithium-ion.

7.2 Travaux futurs

Lors de ce travail, nous avons préparé avec succès les matériaux d'électrode positive de type $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ ($x=0, 0.3, 0.5$ et 0.7) par voie colloïdale. Toutefois, il reste des travaux d'optimisation à réaliser, tels que : (i) optimiser la méthode de synthèse du composé $\text{LiFe}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{PO}_4$ en modifiant les paramètres de recuit (la température et la durée du chauffage) afin d'éliminer ou de diminuer les phases secondaires détectées; (ii) effectuer des mesures par spectroscopie d'impédance électrochimique afin de mieux cerner l'effet de la variation des paramètres de préparation des électrodes sur les résistances de transfert de charge et la diffusion des ions lithium dans la structure hôte; (iii) compléter l'étude systématique de la substitution du manganèse au fer dans $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$, notamment pour $x = 0.9$; (iv) préparer le matériau d'électrode positive LiMnPO_4 en variant la concentration des précurseurs (LiH_2PO_4 et MnCl_2), ainsi que le temps et la température du recuit.

Par ailleurs, il serait aussi intéressant de préparer d'autres matériaux de type phospho-olivine ayant une tension supérieure à 4,1 V vs Li^+/Li , comme le $\text{LiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{PO}_4$ et le $\text{LiFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{PO}_4$, en jouant sur le ratio entre les métaux, rappelant que la préparation des matériaux de type LiCoPO_4 (4,8 V vs Li^+/Li) et LiNiPO_4 (5,1 v vs Li^+/Li) est limitée en raison de l'instabilité des électrolytes à haut potentiel. Une fois ces nouveaux matériaux de cathode synthétisés, l'influence de la teneur en manganèse sur les propriétés thermiques, structurales, morphologiques, chimiques, électriques et électrochimiques de ces composés devra être également réalisée.

BIBLIOGRAPHIE

1. Atlas mondial statistiques par pays,
http://www.statistiquesmondiales.com/croissance_population.htm, (consulté le 12 mars 2015).
2. La contribution D'EDF au débat sur la transition énergétique.
<https://www.lenergieeenquestions.fr/les-enjeux-autour-de-lepuisement-des-ressources-fossiles/> (consulté le 12, mars 2015).
3. Connaissance des énergies, <http://www.connaissancedesenergies.org> (consulté le 12 mars 2015)
4. T. Wildi, *Électrotechnique*, Bruxelles, p. 138-141(2000).
5. <http://www.britannica.com/EBchecked/media/19437/Georges-Leclanches-cell?topicId=56126> (consulté le 12 mars 2015).
6. <http://www.saint-genes.com/web/concoursInde/fr/historique.html> (consulté le 12 mars 2015).
7. J.M. Tarascon, M. Armand, *Nature*, **414**, 359 (2001)
8. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00681504/document> (consulté le 12 mars 2015).
9. J.C. Catonné, "*Grandeurs caractéristiques d'électrochimie appliquée*", *Techniques de l'Ingénieur*, K 800 ou COR 900, 3 (1985).
10. M. Barghamadi, A. Kapoor et C. Wen, *J. Electrochem. Soc.*, **160**, A1256 (2013).
11. P. Ruetschi, *J. Power Sources*, **2**, 124 (1977-78).

12. J. Garche, *J. Power Sources*, **31**, 401 (1990).
13. https://vehicules.com/wiki/Batteries_Accumulateurs_Plomb_acide (consulté le 13 mars 2015).
14. X. Muneret, *Evolution des batteries Plomb-acide*, Colloque Gaston Planté, Paris (Octobre 2001).
15. J.P. Smaha, "*Utilisation des batteries Plomb-acide pour les applications de traction de type véhicule électrique ou véhicule hybride*", Colloque Gaston Planté, Paris (octobre 2001).
16. T. Osaka, T. Momma, *J. Power Sources* **97**, 765 (2001).
17. A. Guibert, *Lettre des Sciences Chimiques*, l'Actualité Chimique **3**, 15 (1998).
18. R.M. Dell, *Solid State Ionics*, **134**, 139 (2000).
19. T.M. Tarascon, A. Percheron-Guégan, *Lettre des sciences chimiques* n°65, Actualité chimique N°3 (Mars 1998).
20. T.B. Reddy, D. Linden, in: T.B. Reddy (Ed.), *Linden's Handbook of Batteries*, fourth ed., McGraw Hill Professional, New York, 2011, pp. 1.3-1.17.
21. H. Budde-Meiwes, J. Drillkens, B. Lunz, J. Muennix, S. Rothgang, J. Kowal et D.U. Sauer, *Proc. Inst. Mech. Eng. Part D J. Automob. Eng.* **227**, 761 (2013).
22. N. Alias, A.A. Mohamad, *J. Power Sources* **274**, 237 (2015).
23. M.B.Armand, J. M Chabagno et M.Duclot, Second International Meeting on Solid Electrolytes, St Andrews, Scotland, 20-22 Sep., 1978, Extended Abstract.
24. M.S.Whittingham, *J. Electrochem. Soc.*, **123**, 315 (1976).
25. M.S. Whittingham, *Science* **192**, 1126 (1976).
26. S. Jacobs, *Battery Digest* **1**, 1 (1997).

43. C. Z. Ogumi, M. Inaba, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **71**, 521 (1998).
44. M. Winter, J.O. Besenhard, M.E. Spahr et P. Novak, *Adv. Mater.* **10**, 725 (1998).
45. P. Novak, F. Joho, R. Imhof, J-C. Panitz, O. Haas, *J. Power Sources* **81**, 212, (1999).
46. D. Aurbach, B. Markovsky, I. Weissman, E. Levi et Y. Ein-Eli, *Electrochim. Acta.* **45**, 67 (1999).
47. D. Aurbach, M.D. Levi, E. Levi et A. Schechter, *J. Phys. Chem. B.* **101**, 2195 (1997).
48. D. Aurbach, H. Teller et E. Levi, *J. Electrochem. Soc.* **149**, A1255 (2002).
49. P. Arora, M. Doyle, A.S. Gozdz, R.E. White et J. Newman, *J. Power. Sources* **88**, 219 (2000).
50. D. Guyomard, C. Sigala, A. Le-Gal-La-Salle et Piffard Y., *J. Power Sources*, **68**, 692 (1997).
51. Y. Piffard, F. Leroux, D. Guyomard, J.L. Mansot et M. Tournoux, *J. Power Sources* **68** 698 (1997).
52. S. Denis, E. Baudrin, F. Orsini, G. Ouvrard, M. Touboul et J. M. Tarascon, *J. Power Sources*, **82**, 79 (1999).
53. J. Chouvin, C. Branci, J. Sarradin, J. Olivier-Fourcade, J. C. Jumas, B. Simon et P. Biensan, *J. Power Sources* **81**, 277 (1999).
54. J. Sarradin, N. Benjelloun, G. Taillades et M. Ribes, *J. Power Sources* **97**, 208 (2001).
55. R. A. Huggins, *J. Power Sources* **13**, 81 (1999).
56. A. R. Armstrong, G. Armstrong, J. Canales et P. G. Bruce, *J. Power Sources*,

- 146**, 501 (2005) .
57. A. R. Armstrong, *Advanced materials*, **17**, 862 (2005).
 58. R. Alcántara, J. L. Tirado, J. C. Jumas, L. Monconduit et J. Olivier-Fourcade, *J. Power Sources* **109**, 308 (2002).
 59. H. Pfeiffer, F. Tancrét, M.-P. Bichat, L. Monconduit, F. Favier et T. Brousse, *Electrochem. Commun.* **6**, 263 (2004).
 60. P. Poisot, S. Laurelle, S. Grugeon, L. Dupont et J.-M. Tarascon, *Nature* **407**, 496 (2000).
 61. J. Chouvin, J. Olivier-Fourcade, J.C. Jumas, B. Simon et O. Godiveau, *Chem. Phys. Lett.* **308**, 413 (1999).
 62. L.Y. Beaulieu, K.W. Eberman, R.L. Turner, L.J. Krause et J.R. Dahn, *Electrochem. Solid- State Lett.* **4**, A137 (2001).
 63. Z.Y Wang, Y.Li, J.Y. Lee, *Electrochem. Commun.* **11**, 1179 (2009).
 64. U. Kasavajjula, C. Wang et A. John Appleby, *J. Power Sources* **163**, 1003 (2007).
 65. G.E. Blomgren, *J. Power. Sources* **119**, 326 (2003).
 66. K. Hayashi, *Electrochim. Acta.* **44**, 2337 (1999).
 67. M. Wakihara, A. Yahamoto (Ed), *Lithium Ion Batteries-Fundamentals and Performance*, Wiley-VCH (1998).
 68. B. Scrosati, S. Megahed, *Electrochemical Society Short Course*, New Orleans (1993).
 69. C.A. Vincent, *Solid State Ionics*, **134**, 159 (2000).
 70. L.A. Dominey, G. Pistoia (Ed.), *Lithium Batteries Elsevier*, Amsterdam (1994).
 71. L. Krause, W. Lamanna, J. Summerfield, M. Engle, G. Korba, R. Loch et R. Atanasoski, *J. Power. Sources* **68**, 320 (1997).

72. D. Lemordant, F. Blanchard, G. Bossier, M. Caillon-Caravanier, B. Carré, A. Chagnes, B. Montigny et R. Naejus, *Fluorinated Materials for Energy Conversion*, T. Nakajima and H. Groult, Elsevier (2005).
73. W. A. van Schalkwijk, B. Scrosati, *Advances in Lithium-ion Batteries*, Kluwer Academic, New-York, 16 (2002).
74. D. Aurbach, *Nonaqueous Electrochemistry*, Marcel Dekker, New-York, 69 (1999).
75. A. Martinet, *Thèse de doctorat*, Institut national polytechnique de Grenoble (2001).
76. D. Aurbach, B. Markovsky, A. Shechter, Y. Ein Ely et H. Cohen, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 3809 (1996).
77. Celgard Microporous Membranes, Product Properties.
78. L. Wang, J. Li, X. He, W. Pu, C. Wan et C. J. Jiang, *Solid State Electrochem.* **13**, 1157 (2009).
79. M. Guilmard, L. Croguennec et C. Delmas, *Chem. Mater.* **15**, 4484 (2003).
80. D. M. Pickup, *J. Mat. Chem.* **13**, 963 (2003).
81. B. Scrosati et J. Garche, *J. Power Sources* **195** (2010).
82. Y. Shao-Horn, S.A. Hackney, A. J. Kahaian, K. D. Kepler, E. Skinner, J. T. Vaughan et M.M. Thackeray, *J. Power Sources* **81**, 496 (1999).
83. L. Yunjian, L. Xinhai, G. Huajun, W. Zhixing, H. Qiyang, P. Wenjie et Y. Yong, *J. Power Sources* **189**, 721 (2009).
84. T.A. Arunkumar et A. Manthiram, *Electrochem. Solid-State Lett.* **8**, A403 (2005).
85. C. Sigala, D. Guyomard, A. Verbaere, Y. Piffard et M. Tournoux, *Solid State Ionics*, **81** 167 (1995).
86. T. Ohzuku, S. Takeda et M. Iwanaga, *J. Power Sources* **82**, 90 (1999).
87. H. J. Choi, K. M. Lee et J. G. Lee, *J. Power Sources* **103**, 154 (2001).

88. K. Suryakala, G. P. Kalaignan et T. Vasudevan, *Mat. Chem. and Phys.* **104**, 479 (2007).
89. D. Morgan, A. Van der Ven et G. Ceder, *Electrochem. Solid State Lett.* **7**, A30 (2004).
90. M. S. Islam, D. J. Driscoll, C. A. J. Fisher et P. R. Slater, *Chem. Mater.* **17**, 5085 (2005).
91. K. Padhi, K.S. Nanjundaswamy et J.B. Goodenough, *J. Electrochem. Soc.* **144**, 1188 (1997).
92. N. Ravet, J.B. Goodenough, S. Besner, M. Simoneau, P. Hovington et M. Armand, *J. Electrochem. Soc.*, **127**, 99 (1999).
93. A. Yamada, S.C. Chung et K. Hinokuma, *J. Electrochem. Soc.*, **148**, 224 (2001).
94. N. Ravet, Y. Chuvinaud, J.F. Magnan et M. Armand, *J. Power. Sources.*, **503**, 97 (2001).
95. G. Li, H. Azuma et M. Tohda, *Electrochem. Solid-State Lett.* **5**, A135 (2002).
96. K. Amine, H. Yasuda et M. Yamachi, *Electrochem. Solid-State Lett.* **3**, 178 (2000).
97. F. Zhou, M. Cococcioni, K. Kang et G. Ceder, *Electrochem. Comm.* **6**, 1144 (2004).
98. N.N. Bramnik, K. Nikolowski, D.M. Trots et H. Ehrenberg, *Electrochem. Solid-State Lett.* **11**, A89 (2008).
99. S.-W. Kim, J. Kim, H. Gwon, H et K. Kang, *J. Electrochem. Soc.* **156**, A635 (2009).
100. G. Chen, J.D. Wilcox et T. J. Richardson, *Electrochem. Solid-State Lett.* **11**, A190 (2008).

101. A. Yamada, Y. Kudo et K.-Y Liu, *J. Electrochem. Soc.* **148**, A747 (2001).
102. D. Wang, Z. Wang, X. Huang et L. Chen, *J. Power Sources* **146**, 580 (2005).
103. X. Wang, X. Yu, H. Li, X. Yang, J. McBreen et X. Huang, *Electrochem. Comm.* **10**, 1347 (2008).
104. M. Kopec, A. Yamada, G. Kobayashi, S. Nishimura, R. Kanno, A. Mauger, F. Gendron et C. Julien, *J. Power Sources* **189**, 1154 (2009).
105. T. Shiratsuchi, S. Okada, T. Doi et J. ichi Yamaki, *Electrochim. Acta* **54**, 3145 (2009).
106. S.I. Nishimura, G. Kobayashi, K. Ohoyama, R. Kanno, M. Yashima et A. Yamada, *Nat. Mater.* **7**, 707 (2008).
107. B.L. Ellis, K.T. Lee et L.F. Nazar, *Chem. Mater.* **22**, 691 (2010).
108. C. M. Delmas, L. Maccario, L. Croguennec et F. Weill, *Nat. Mater.* **7**, 665 (2008).
109. T. Maxisch, F. Zhou et G. Ceder, *Phys. Rev. B* **7310**, 104301 (2006).
110. V. Srinivasan et J. Newman, *Electrochem Solid State Lett.* **9**, A110 (2006).
111. A. Yamada, M. Yonemura, Y. Takei, N. Sonoyama et R. Kanno, *Electrochemical And Solid State Lett.* **8**, A55 (2005).
112. D. Lepage, C. Michot, G. Liang, M. Gauthier et S.B. Schougaard, *Angew. Chem. Int. Ed.* **50**, 68784 (2011).
113. S.Y. Chung, J.T. Bloking et Y.M. Chiang, *Nat. Mater.* **1**, 123 (2002).
114. C.S. Sun, Z. Zhou, Z.G. Xu, D.G. Wang, J.P. Wei, X.K. Bian et J. Yan, *J. Power Sources* **193**, 841 (2009).
115. J. Hong, C.S. Wang, X. Chen, S. Upreti et M.S. Whittingham, *Electrochem.*

- Solid-State Lett.* **12**, A33 (2009).
116. Y. Wang, M. Cheng, Z. Yan, J. Jiang, *Solid State Electrochem.* **11**, 457 (2007).
 117. S. Wu, M. Chen, C. Chien et Y. Fu, *J. Power Sources* **189**, 440 (2009).
 118. L. Li, X. Li, Z. Wang, L. Wu, J. Zheng et H. Guo, *J. Phys. Chem. Solids* **70**, 238 (2009).
 119. H.C. Shin, S.B. Park, H. Jang, K.Y. Chung, W.I. Cho, C.S. Kim et B.W. Cho, *Electrochim. Acta* **53**, 7946 (2008).
 120. K. Hsu, S. Tsay et B. Hwang, *J. Power Sources* **146**, 529 (2005).
 121. H. Xie et Z. Zhou, *Electrochim. Acta* **51**, 2063 (2006).
 122. R. Amin et C. Lin, J. Maier, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10**, 3519 (2008).
 123. Z.D. Gao, Z.X. Bing, X. Jian, T. Jian, Z.T. Jun et C.G. Shao, *Acta Phys.-Chim. Sin.* **22**, 840 (2006).
 124. Z. Li, Z.M. Shou, W.D. Dan, S. Ou, D. Rui-Ping, M. J. Chin, *J. Inorg. Chem.* **25**, 1724 (2009).
 125. H. Liu, Q. Cao, L.J. Fu, C. Li, Y.P. Wu et H.Q. Wu, *Electrochem. Comm.* **8**, 1553 (2006).
 126. X. Ou, G. Liang, L. Wang, S. Xu et X. Zhao, *J. Power Sources* **184**, 543 (2008).
 127. S. Yang, Y. Liu, Y. Yin, H. Wang et C. Cui, *J. Inorg. Mater.* **22**, 627 (2007).
 128. D. Arumugam, G.P. Kalaignan et P. Manisankar, *J. Solid State Electrochem.* **13**, 301 (2009).
 129. C. Yu, W.Z. Li, Y.C. Yang, X.D. Guo et W.Z. Yu, *Acta Phys-Chim Sin.* **24**, 1498 (2008).
 130. Y. Cho, G.T. Fey et H. Kao, *J. Solid State Electrochem.* **12**, 815 (2008).
 131. X.Z. Liao, Y.S. He, Z.F. Ma, X.M. Zhang et L. Wang, *J. Power Sources* **174**, 720 (2007).
 132. C.S. Sun, Y. Zhang, X.J. Zhang et Z. Zhou, *J. Power Sources* **195**, 3680 (2010).

133. M. Wagemaker, B.L. Ellis, D. Luetzenkirchen-Hecht, F.M. Mulder et L.F. Nazar, *Chem. Mater.* **20**, 6313 (2008).
134. C.A.J. Fisher, V.M. Hart Prieto et M.S. Islam, *J. Mater. Chem.* **18**, 1209 (2008).
135. N. Ravet, S. Besner, M. Simoneau, A. Vallee, M. Armand et J. F. Magnan, (Hydro -Québec, CA, 2002), Vol. EP1049182 p. 22.
136. R. Dominko, M. Gaberscek, J. Drofenik, M. Bele et J. Jamnik, *Electrochimica Acta*, **48**, 3709 (2003).
137. Z. H. Chen et J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.* **149**, A1184 (2002).
138. S. Franger, F. Le Cras, C. Bourbon et H. Rouault, *J. Power Sources* **119**, 252 (2003).
139. S. F. Yang, P. Y. Zavalij et M. S. Whittingham, *Electrochem. Comm.* **3**, 505 (2001).
140. H. Huang, S.-C. Yin et L. F. Nazar, *Electrochemical and Solid-State Lett.* **4**, A170 (2001).
141. S. Franger, F. Le Cras, C. Bourbon et H. Rouault, *Electrochem. Solid State Lett.* **5**, A231 (2002).
142. A. S. Andersson, B. Kalska, L. Haggstrom et J. O. Thomas, *Solid State Ionics*, **130**, 41(2000).
143. S. A. Needham, A. Calka, G. X. Wang, A. Mosbah et H. K. Liu, *Electrochem. Comm.* **8**, 434 (2006).
144. M.M. Doeff, Y. Hu, F. McLarnon et R. Kostecki, *Electrochem. Solid-State Lett.* **6**, A207 (2003).

145. R. Dominko, M. Gaberscek, J. Drofenik, M. Bele et S. Pejovnik, *Electrochem. Solid-State Lett.* **4**, A187 (2001).
146. M. Takahashi, S. Tobishima, K. Takei et Y. Sskurai, *J. Power Sources* **97**, 508 (2001).
147. C.M. Julien, A. Mauger, A. Ait-Salah, M. Massot, F. Gendron et K. Zaghib, *Ionics* **13**, 395 (2007).
148. B.Q. Zhu, X.H. Li, Y.X. Wang et H.J. Guo, *Mater. Chem. Phys.* **98**, 373 (2006).
149. L. Wang, G.C. Liang, X.Q. Ou, X.K. Zhi, J.P. Zhang et J.Y. Cui, *J. Power Sources* **189**, 423 (2009).
150. C.M. Julien, K. Zaghib, A. Mauger, M. Massot, A. Ait-Salah, M. Selmane et F. Gendron, *J. Appl. Phys.* **100**, 63511 (2006).
151. R. Dominko, M. Bele, J.M. Goupil, M. Gaberscek, D. Hanzel, I. Arcon et J. Jamnik, *Chem. Mater.* **19**, 2960 (2007).
152. C.M. Doherty, R.A. Caruso, B.M. Smarsly et C.J. Drummond, *Chem. Mater.* **21**, 2895 (2009).
153. Y. Wang, Y. Wang, E. Hosono, K. Wang et H. Zhou, *Angew. Chem., Int. Ed.* **47**, 7461 (2008).
154. C.M. Julien, A. Mauger, K. Zaghib, *J. Mater. Chem.* **27**, 9955 (2011).
155. K. Zaghib, A. Mauger, F. Gendron et C.M. Julien, *Chem. Mater.* **20**, 462 (2008).
156. K. Wang, R. Cai, T. Yuan, X. Yu, R. Ran et Z. Shao, *Electrochem. Acta* **54**, 2861 (2009).
157. G.R. Hu, X.G. Gao, Z.D. Penh, K. Du, Y.J. Liu et Chin. *Chem. Lett.* **18**, 337 (2007).
158. A. Awarke, S. Lauer, S. Pischinger et M. Wittler, *J. Power Sources* **196**, 405 (2011).
159. R. Dominko, M. Bele, M. Gaberscek, M. Remskar, D. Hanzel, S. Pejovnik et J. Jamnik, *J. Electrochem. Soc.* **152**, A607 (2005).

160. C.H. Mi, X.G. Zhang, X.B. Zhao et H.L. Li, *J. Alloys Compd.* **424**, 327 (2006).
161. S.H. Ju et Y.C. Kang, *Mat. Chem. Phys.* **107**, 328 (2008).
162. M. Konarova et I. Taniguchi, *Mat. Res. Bull.* **43**, 3305 (2008).
163. G. Arnold, J. Garche, R. Hemmer, S. Ströbele, C. Vogler et M. Wohlfahrt-Mehrens, *J. Power Sources*, **119-121**, 247 (2003).
164. M.-R. Yang, *J. Power. Sources.*, **146**, 539 (2005).
165. J. Delacourt, B. Rodríguez-Carvajal, B. Schmitt, J.-M. Tarascon et C. Masquelier, *Solid State Sci.* **7**, 1506 (2005).
166. T.-H. Cho et H.-T. Chung, *J. Power Sources* **133**, 272 (2004).
167. G.X. Wang, S. Bewlay, J. Yao, J.H. Ahn, S.X. Dou et H.K. Liu, *Electrochem. Solid-State Lett.* **7**, A503 (2004).
168. Y. Hu, M.M. Doeff, R. Kostecki et R. Fiñones, *J. Electrochem. Soc.* **151**, A1279 (2004).
169. F. Croce, A. D'Epifanio, J. Hassoun, A. Deptula, T. Olczac et B. Scrosati, *Electrochem. Solid State Lett.* **5**, A47 (2002).
170. D. Choi et P.N. Kumta, *J. Power Sources* **163**, 1064 (2007).
171. S. Yang, Y. Song, P.Y. Zavalij et M.S. Whittingham, *Electrochem. Comm.* **4**, 239 (2002).
172. J. Chen, M.J. Vacchio, S. Wang, N. Chernova, P.Y. Zavalij et M.S. Whittingham, *Solid- State Ionics* **178**, 1676 (2008).
173. S. Yang, P.Y. Zavalij et M.S. Whittihgham, *Electrochem. Commun.*, **3**, 505 (2001).
174. Mizushima, K., P. C. Wiseman et J. B. Goodenough, *Mat. Res. Bull.* **15**, 783 (1980).
175. G. Ceder, M. K. Aydinol et A. F. Kohan, *Comp. Mat. Sci.* **8**, 161 (1997).

176. M. Higuchi, K. Katayama, Y. Azuma, M. Yukawa et M. Suhara, *J. Power Sources*, **119–121**, 258 (2003).
177. J. Ni, M. Morishita, Y. Kawabe, M. Watada, N. Takeichi et T. Sakai, *J. Power Sources* **195**, 2877 (2010).
178. L. Wang, Y. Huang, R. Jiang et D. Jia, *Electrochim. Acta* **52**, 6778 (2007).
179. M. Higuchi, K. Katayama, Y. Azuma, M. Yukawa et M. Suhara, *J. Power Sources* **121**, 258 (2004).
180. X.-F. Guo, H. Zhan et Y.-H. Zhou, *Solid State Ionics* **180**, 386 (2009) 386-391.
181. M. Yonemura, A. Yamada, Y. Takey, Y. Sonoyama et R.J. Kanno, *J. Electrochem. Soc.* **151**, A1352 (2004).
182. C. Delacourt, P. Poizot, M. Morcrette, J.M. Tarascon et C. Masquelier, *Chem. Mater.* **16**, 93 (2004).
183. C. Delacourt, P. Poizot, J.M. Tarascon, C. Masquelier, *Nature Mater.* **4**, 254 (2005).
184. D. Wang, C. Ouyang, T. Drézen, I. Exnar, A. Kay, N.H. Kwon, P. Gouerec, J.H. Miners, M. Wang et M. Grätzel, *J. Electrochem. Soc.* **157**, A225 (2010).
185. G. Chen, J.D. Wilcox et T.J. Richardson, *Electrochem. Solid-State Lett.* **11**, A190 (2008).
186. J.W. Lee, M.S. Park, B. Anass, J.H. Park, M.S. Paik et S.G. Doo, *Electrochim. Acta* **55**, 4162 (2010).
187. J. Molenda, W. Ojczyk et J. Marzec, *J. Power Sources* **174**, 689 (2007).
188. F. Zhou, M. Cococcioni, K. Kang et G. Ceder, *Electrochem. Commun.* **6**, 1144 (2004).
189. A. Yamada, Y. Kudo et K.Y. Liu, *J. Electrochem. Soc.* **148**, A747 (2001).
190. J. Yao, S. Bewlay, K. Konstantinov, V.A. Drozd, R. S. Liu, X. L. Wang, H. K. Liu et G. X. Wang, *J. Alloy Compd.* **425**, 362 (2006).
191. D. Bhuvaneswari, Gangulibabu, C.-H. Doh, N. Kalaiselvi, *Int. J. Electrochem. Sci.* **6**, 3714 (2011).

192. J. Hong, F. Wang, X. Wang, J. Graetz et J. Hong, *J. Power Sources* **196**, 3659 (2011).
193. Y.-C. Chen , J.-M. Chen , C.-H. Hsu, J.-F. Lee , J.-W. Yeh et H. C. Shih, *Solid State Ionics* **180**, 1215 (2009).
194. N.V. Kosovaa, E.T. Devyatkina, A.B. Slobodyuk et S.A. Petrov, *Electrochimica Acta* **59**, 404 (2012).
195. M. Zhao, G. Huang, B. Zhang, F. Wang et X. Song, *J. Power Sources* **211**, 202 (2012).
196. N.V. Kosova, E.T. Devyatkina, A.I. Ancharov, A.V. Markov, D.D. Karnaushenko et V.K. Makukha, *Solid State Ionics* **225**, 564 (2012).
197. K. Zaghib, A. Mauger, F. Gendron, M. Massot et C. M. Julien, *Ionics* **14**, 371 (2008).
198. G. Meligrana, F. Di Lupo, S. Ferrari, M. Destro, S. Bodoardo, N. Garino et C. Gerbaldi, *Electrochim Acta* **105**, 99 (2013).
199. Z. Yang, H. Yu, C. Wu, G. Cao, J. Xie et X. Zhao, *J. Mater. Sci. Technol.* **28**, 823 (2012).
200. X. Zhou, Y. Deng, L. Wan, X. Qin, G. Chen *J. Power Sources* **265**, 223 (2014).
201. S. Dhaybi, «Nouvelle synthèse colloïdale de nanoparticules de type olivine pour les accumulateurs au lithium», mémoire de maîtrise UQÀM, juin **2010**.
202. D. A. Skoog, E. J. Holler, S. R. Croug, *Principles of instrumental analysis (6th ed.)*, Thomson Brooks/Cole, Belmont (2007), 897-904.
203. D.A. Skoog, F.J. Holler et T. A. Nieman, « Principles of Instrumental Analysis », Saunders College Publishing, Orlando (1998).
204. H. Paqueton et J. Ruste, *Technique de l'ingénieur* (2006).
205. D.A. Skoog, D.M. West et F.J. Holler, *Chimie analytique*, Bruxelles, **1997**, p. 57, 510, 574, 611- 635.
206. L. J. Van der Pauw, *Philips Res. Reports* **13**, 1 (1958).

- 207. C.M.A. Brett, et A.M.O. Brett. *Electrochemistry, Principles, Methods et Applications*. New York: Oxford University Press Inc., p.427 (1993).
- 208. P. T. Kissinger et W.R. Heineman, *Chem. Educ.* **60** , 702 (1983).
- 209. T. Honma, K. Nagamine et T. Komatsu, *Ceram. Int.* **36**, 1137 (2010).
- 210. G. Kobayashi, A. Yamada, S.I. Nishimura, R. Kanno, Y. Kobayashi, S. Seki, Y. Ohno et H. Miyashiro, *J. Power Sources*, **189**, 397 (2009).